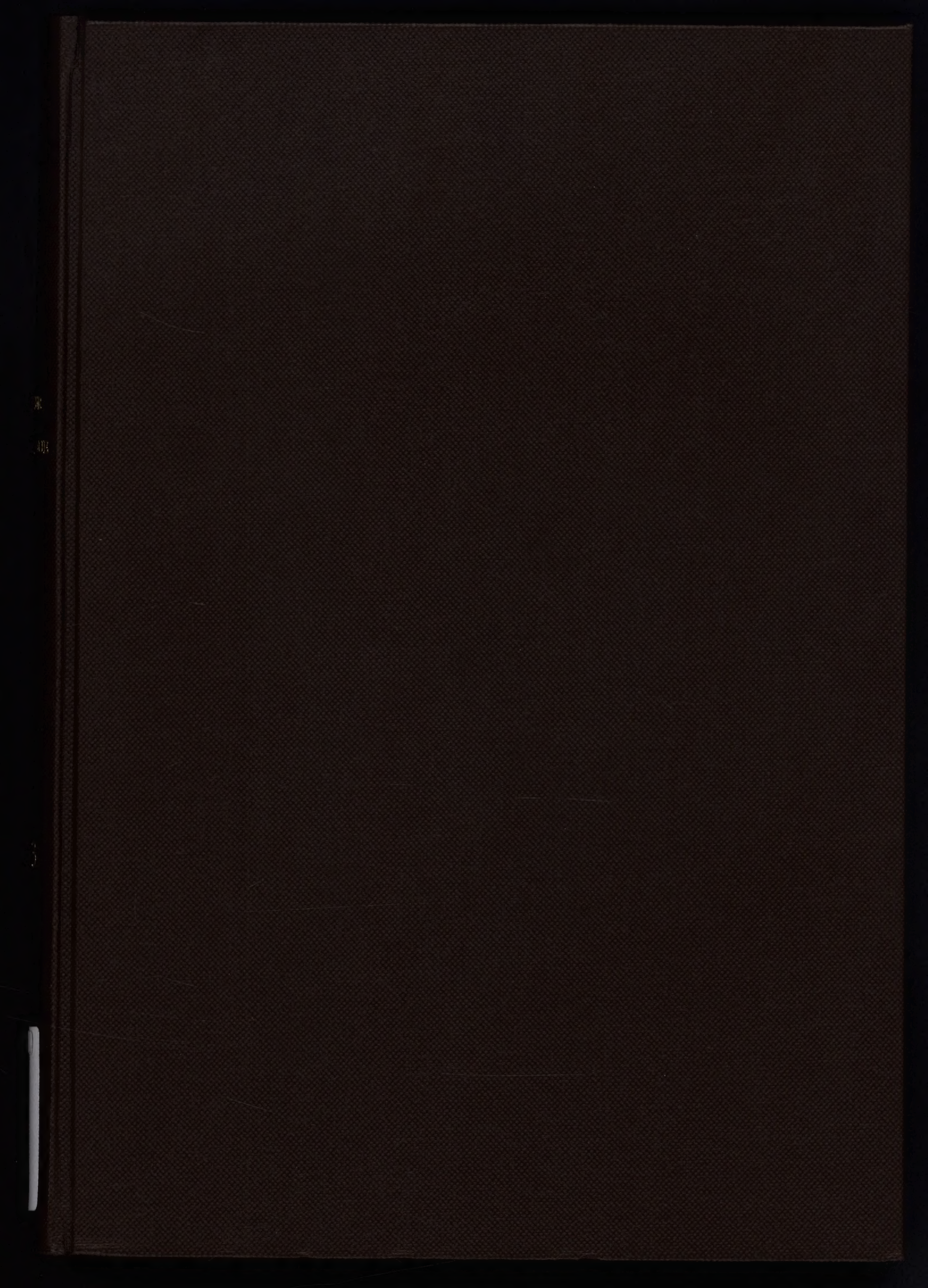


LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIIe. — Ire PARTIE

CINQUANTE-NEUVIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-SEPTIÈME ANNÉE

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Scientifique et Littéraire, BUSSIÈRE

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

TOME CINQUANTE-NEUVIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1903

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIIe. — Ire PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE DR G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SEPTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 733 **JANVIER** **Année 1903**

CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES TERRES RARES DU GROUPE DE L'YTTRIUM (1)

Par **MM. Dennis et Benton Dales.**

Historique

La première des terres rares fût découverte par Gadolin (2) en 1794 dans un minéral lourd de couleur noire, trouvé six ans auparavant à Ytterby par Arrhénius. Trois ans plus tard la terre fut appelée « Yttria » par Ekeberg (3) et le minéral reçut le nom d' *Yttriasten* ; ce minéral est la *Gadolinite* des minéralogistes actuels. Ekeberg (4) trouva ensuite l'yttria dans un minéral où il décela le tantale et que, pour cette raison, il appela *Yttrotantalite*. Cette terre fut étudiée ensuite par Berzélius (5) et par Berlin (6) qui tous deux la considérèrent comme ayant une constitution homogène.

Scheerer (7) observa que lorsque l'yttria était chauffée fortement dans un vase ouvert, elle prenait une couleur jaune, que cette coloration disparaissait quand la chauffe avait lieu en présence de gaz réducteurs et que la matière restait incolore, si on ne la soumettait qu'à une courte chauffe, tandis qu'une coloration se manifestait en maintenant la masse à haute température au contact de l'air. On peut attribuer ce phénomène à la présence dans l'yttria d'autres terres, peut-être des oxydes nouveaux, peut-être de l'oxyde de lanthane, capables de former aisément un peroxyde. Cette manière de voir découle des travaux de Mosander (8) ; recherches dont le résultat amenait à séparer l'ancienne yttria en trois terres. Le nom d'yttria fut attribuée au plus basique de ces trois oxydes ; l'oxyde moyennement basique reçut le nom de « Terbine » et la désignation « d'Erbine » fut donnée au moins basique. Cette Yttria était blanche et donnait des sels incolores ; tandis que la terbine, blanche également, produisait des sels roses ; l'erbine avait une teinte jaune-orange, mais ses sels étaient incolores. En utilisant la méthode des précipitations fractionnées des oxalates par l'acide oxalique dans une liqueur acide et des hydroxydes par l'ammoniaque diluée, on précipitait d'abord l'erbine, puis la terbine et enfin l'yttria en dernier lieu. Ces résultats furent confirmés par Berzélius (9), par Svanberg et par Scheerer.

Les terres provenant de l'ancienne yttria furent réexaminées en 1860 par Berlin (10). Il fut le premier à utiliser la méthode classique du fractionnement par décomposition des azotates par la chaleur. Il obtint seulement deux des terres signalées par Mosander ; l'yttria blanche et une terre qui donnait des sels colorés en rose, la terbine, que lui et les autres chercheurs qui se sont succédé ont appelé erbine. L'erbine jaune orange de Mosander, aujourd'hui la terbine, ne pût être obtenue.

---

(1) *Journal of the American Chemical Society*, XXIV, 401.
(2) *Svenska Vetenskap Akademiens Handlingar.*, 1794, 137 ; *Annales de Crell* 1796, I, 313.
(3) *Ann. de Crell*, 1799, II, 63.
(4) *Sv. Vet. Akad. Handl.*, 1802, 68. *Annales de Chimie*, XLIII, 278.
(5) *Schweigger Journal.*, XVI, 404.
(6) *Sv. Vet. Akad. Handl.*, 1835, 209 et 212. — *Ann. de Liebig*, XXVIII, 222.
(7) *Poggendorf's Annalen.*, LVI, 482.
(8) *Philosophical Magazine*, XXIII, 251.
(9) *Traité de Chimie*, 2[e] édition française, II, 163.
(10) *Scand. Naturf.* 8. *Möde Kjöbenhavn* (Copenhague), 1860, 448.

Popp (1) en 1864 et Delafontaine (2), cette année là et les deux suivantes, travaillant la même question arrivèrent à des conclusions tout à fait différentes. Popp, employant les méthodes de Mosander, ne pût séparer ni erbine, ni terbine. Il pensait que l'erbine était un mélange des oxydes du cérium et la terbine un mélange d'erbine et d'yttria. Delafontaine maintenait que ces deux terres existaient. L'Erbine de Mosander fut obtenue par ce chimiste en employant la précipitation fractionnée au moyen de l'oxalate de potassium ; la petite quantité d'erbine et de terbine avait été éliminée au moyen du sulfate de potassium. Pour séparer la terbine de l'yttria il fractionnait de nouveau les moins colorés des oxalates puis dissolvait l'yttria par un traitement répété avec un acide étendu.

Alors en 1866, Bahr et Bunsen (3) utilisant une modification à la méthode de fusion des azotates, introduite par Berlin, confirmèrent les résultats de ce dernier ; ils obtinrent seulement de l'yttria vraie, blanche et de l'erbine rosée de Berlin (terbine de Mosander). Clèves et Höglunden (4), en 1872 se servant de la même méthode arrivent au mêmes résultats. Jusqu'à la découverte par Mendeleeff de la périodicité des éléments (5) l'yttria, la cérite et les autres terres rares étaient considérées comme ayant la formule RO. Ce chimiste montra que leurs propriétés les plaçaient dans le troisième groupe de son tableau où leur valeur maxima serait triple (l'oxyde serait alors du type R^2O^3) ; il considérait le lanthane comme donnant un oxyde de forme RO^2.

Pour pouvoir les faire entrer dans ce groupe il était nécessaire d'augmenter leurs poids atomiques de moitié. Clèves en 1874 (6) publia de nouvelles recherches sur les sels de l'yttria et de l'erbine qui tendaient à montrer l'exactitude des vues de Mendeleef sur la triatomicité de ces terres. Nilson (7) travaillant sur les sélénites en 1875 et sur les chloroplatinates découverts en 1876, fortifia cette opinion que les terres rares y compris l'oxyde de lanthane étaient des sesquioxydes. Une grande activité se manifesta en 1878 ; c'est l'époque où fut trouvée la *Samarskite* en grandes quantités dans l'Amérique du Nord et ce minéral devint la matière première pour ces recherches.

Smith (8) en 1877 isola une terre qu'il considéra comme étant nouvelle ou bien formant la troisième terre de Mosander. Il pensait plutôt que c'était en face d'une nouvelle terre qu'il se trouvait à cause de l'insolubilité de son sulfate double potassique dans une solution saturée de sulfate de potassium. Marignac (9) démontra que cette propriété n'était que relative et il conclut que la « Mosandrite » de Smith n'était autre chose que la terbine ; il refusa également d'admettre l'opinion de Smith que la « mosandrite » était identique avec la terre X de Soret.

Delafontaine (10) considérait la « Mosandrite » comme étant de la terbine. Beaucoup plus tard, en 1886, Lecoq de Boisbaudran (11) ayant obtenu un échantillon de la « Mosandrite » impure de Smith s'aperçut qu'elle contenait, outre du didyme et du samarium, du gadolinium et du terbium.

Delafontaine (12) et Marignac (13) décidèrent de la question en ce qui concernait l'existence de la terbine en effectuant sa préparation. Delafontaine traita son mélange de terres yttriques en solution avec une solution saturée de sulfate de sodium en présence de cristaux de ce sel ; il fractionna la partie précipitée par l'acide oxalique en solution dans l'acide azotique concentré et finalement traita le premier de ces précipités par de l'acide formique et concentra. La terbine cristallisa à l'état de formiate. Dans la partie soluble dans le sulfate de sodium il y avait une terre jaune qui n'était pas aussi foncée que la terbine et avait d'ailleurs un poids atomique moins élevé que celui de cet oxyde. Il crût y trouver un nouvel élément. Marignac obtint par la fusion des azotates de la terbine ainsi que de l'yttria et de l'erbine. En faisant plusieurs centaines de fractionnements convenablement combinés, il obtint en fin de compte de l'yttria pure d'un côté et de l'erbine de l'autre.

Le produit intermédiaire avait une couleur jaune, il le reprit, le combina et le fractionna au moyen d'une solution d'acide oxalique en liqueur acide. L'erbine et le didyme passaient avec la terbine, il parvint à séparer le didyme par le sulfate de potassium mais il ne put séparer son pro-

(1) *Annalen der Chemie* (Liebig), CXXXI, 179.
(2) *Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève* (2), XXI, 97 ; XXII, 30 ; XXV, 105 ; *Ann. d. Chem.* (Liebig), CXXXIV, 99 ; CXXXV, 188.
(3) *Ann. d. Chem.* (Liebig), CXXXVII, 1.
(4) *Bull. Soc. chim.*, (2), XVIII, 193 et 289.
(5) *Ann. d. Chem.* (Liebig) Suppl. VIII, 133 et 184.
(6) *Bull. Soc. Chim.* (2) XXI, 344.
(7) *Berichte d. Deuts. chem. Gesellschaft*, VIII, 655, IX, 1056 et 1142.
(8) *Proceedings of the Academie of the natural Sciences*, Philadelphie, XXIX, 194. — *C. R.*, LXXXVI, 146-148.
(9) *Arch. Sc. phys. et nat. Genève.* (2) LXIII, 172, *C. R.*, LXXXVII, 281.
(10) *C. R.*, LXXXVII, 600.
(11) *Id.*, CII, 247.
(12) *Arch. Sc phys. nat. Genève.* (2), LXI, 273 et *id.*, (5) XIV, 238.
(13) *Id.* (2) LXI, 283 et (7) XIV, 247.

duit de l'erbine. Hofmann et Krüss ([1]), en 1893, étudièrent la terbine et par des fractionnements au moyen du chlorhydrate d'aniline arrivèrent à la séparer en deux terres probables avec des poids atomiques de 148-150 et 260, calculées comme venant d'oxydes R^2O^3. En 1895, Lecoq de Boisbaudran ([2]) appela l'attention sur une bande d'absorption de la terbine, bande qui ne pouvait appartenir à aucun élément connu ; cet élément fut appelé Zδ. La bande se trouvait à λ 487,7.

La nouvelle terre que Delafontaine avait supposé devoir exister dans la solution de sulfate de sodium mentionnée plus haut fût désignée par lui ([3]) sous le nom de « Philippia ». Elle était caractérisée par une magnifique bande d'absorption dans le violet à λ 450. Soret ([4]) déclara que la « Philippia » était identique avec la terre X, ce que Clèves ([5]) nia. Delafontaine ([6]) maintint que la « Philippia », l'X de Soret et la « Holmite » de Clèves étaient identiques ce qui amena une nouvelle dénégation de Clèves. Delafontaine ([7]) admit alors que le spectre d'absorption attribuée par lui à la « Philippia » appartenait à l'X de Soret mais il continua à soutenir l'individualité du premier de ces deux corps. Roscöe ([8]), en 1882, par une précipitation fractionnée des sulfates doubles par le sulfate de potassium et par un nouveau fractionnement des premières parties grâce aux solubilités variables des formiates, ne pût obtenir aucun métal dont le poids atomique fut constant de 121 à 123 ; il en conclût que la « Philippia » était un mélange de terbine et d'yttria. Crookes ([9]) fut de l'avis de Roscöe en ce qui concernait la non-existence de la « Philippia ». Delafontaine ([10]), en 1897, donna les méthodes au moyen desquelles on peut obtenir la « Philippia » ; c'étaient les plus importantes des précipitations fractionnées des terres rares au moyen de l'ammoniaque ou de l'oxalate neutre de potassium ou bien encore par la décomposition fractionnée des azotates par la chaleur. Urbain ([11]), en 1900, nia l'existence de la « Philippia ».

En 1878, Delafontaine ([12]) découvrit un nouvel oxyde qu'il appela « Decipia », en étudiant le didyme impur extrait de la samarskite. Le métal de cet oxyde avait un poids atomique élevé 159 correspondant à un élément triatomique ; il fut caractérisé par les bandes d'absorption λ 416 et λ 478. Lecoq de Boisbaudran ([13]) découvrit de nouvelles raies en examinant au spectroscope un mélange de terres riches en didyme provenant de la Samarskite. Dans le spectre d'étincelles il y avait quatre raies et dans le spectre d'absorption deux fortes bandes et trois bandes faibles ; les bandes fortes étaient dans le bleu et avaient leurs centres à λ 480 et à λ 463,5. Une des autres bandes avait une longueur d'onde de λ 416 qui avait été attribuée à l'une des bandes du décipium. Lecoq de Boisbaudran sépara finalement du didyme la terre donnant ces bandes et l'appela « Samaria ». Alors Marignac ([14]) au moyen de la fusion des azotates et du fractionnement des sulfates doubles de potassium isola deux terres qu'il appela λα et λβ. Le sulfate double de λα était relativement soluble dans la solution de sulfate de potassium ; les solutions de cette terre ne donnaient aucun spectre d'aborption et le *poids équivalent* du métal était 120,5 correspondant à RO. D'un autre côté λβ donnait un sulfate double de potassium moins soluble dans la solution de sulfate de potassium ; les solutions de cette terre donnaient un spectre d'absorption correspondant à celui de la décipia ou mieux de la samaria et le métal avait un *poids équivalent* de 115,6. Depuis lors λα a été appelé « Gadolinium » ([15]). Delafontaine ([16]) montra encore en 1881 que, en traitant les sulfates doubles de ces terres (très insolubles dans une solution saturée de sulfate de sodium) par de l'eau froide on pouvait décomposer la base de son « Décipium » d'il y a deux ans en deux oxydes dont un métal à *équivalent* 130 (pour RO) ne donnant pas de spectre d'absorption et un métal a équivalent plus bas, au plus 117, donnant le spectre du décipium original. Il exprima l'opinion que ce second oxyde et l'oxyde de samarium étaient identiques, aussi bien d'ailleurs, probablement, que le λβ de Marignac. Il pensait aussi que la terre λα était un mélange de décipia et de terbine, mais Marignac lui fit observer que cela ne pouvait pas être, attendu que l'oxyde de λα était blanc alors que la terbine était colorée. L'oxyde de λα et celui du décipium étaient peut-être identiques.

Clèves ([17]) a fait une étude assez complète du samarium et de ses dérivés ; il l'a isolé en combinant les méthodes de précipitation fractionnée au moyen de la solution de sulfate de potassium et au moyen de l'ammoniaque diluée. Il a trouvé que le poids atomique du samarium était de 150,2 pour R^{III}. Son spectre d'étincelle a été décrit par Thalen ([18]) et par Lecoq de Boisbaudran ([19]),

(1) *Zeits. f. anorganische Chem.*, IV, 27. — (2) *C. R*, CXXI, 709. — (3) *C. R.*, LXXXVII, 559.
(4) *C. R.*, LXXXIX, 521. — (5) *C. R.*, LXXXIX, 708. — (6) *C. R.*, XC, 221.
(7) *Arch. Sc. phys. nat. Genève.* (3) III, 246. — (8) *Ber. d. chem. ges.*, XV, 1274.
(9) *Philosophical transactions of the Royal Society*, CLXXIV, 910. — (10) *Ch. News.*. LXXV, 229,
(11) *Ann. Chim. et Phys.*, [7], XIX, 192. — (12) *C. R.*, LXXXVII, 632.
(13) *C. R.*, LXXXVIII, 322 et LXXXIX, 212. — (14) *Arch. Sc. phys. et nat.* (3) III, 413.
(15) *C. R.*, CII, 902. — (16) *C. R.*, XCIII, 63.
(17) *C. R*, XCVI, 94. — *Bull. Soc. Ch.* (2) XLIII, 162. — *Chem. News.*, LIII.
(18) *Sv. Vet. Hand*, n° 7, 1883, D. — *Journal de Physique* (2), II, 446. — *Ber. ch. ges.*, XVI, 2760.
(19) *C. R.*, CXIV ; 575, CXVI, 611, 674, CXVII, 199.

ce dernier a étudié aussi son spectre de fluorescence. Le corps donnant le spectre d'étincelle fut appelé Zε ; celui qui donne la fluorescence Zζ. Demarçay (1) trouva que le samarium pouvait être séparé en au moins deux constituants simples ; il employa trois méthodes : celles de Welsbach, la précipitation fractionnée avec l'ammoniaque et une autre qui n'est pas donnée. Il garda le nom de *Samarium* pour l'élément donnant le λ 407 et le λ 400 et appela l'autre provisoirement S. Krüss et Nilson (2) dans un article sur les terres rares donnant un spectre d'absorption observèrent également le fait que les solutions contenant du samarium ne donnaient pas toujours le même spectre d'absorption, ils obtinrent des solutions donnant seulement le λ 417 et le corps auquel correspondait cette bande fut nommée Sm_α. Crookes (3), en 1896, en suivant le fractionnement au moyen de l'examen du spectre de phosphorescence conclut que le samarium provenant de la gadolinite contenait seulement trois corps tandis que le samarium de la samarskite en renfermait quatre. Il remarqua aussi (4) une raie anormale dans le spectre de phosphorescence du samarium, sa longueur d'onde était 619 et le corps qui la produisait fût appelé S_α. En 1891, Bettendorff (5) obtint du samarium pur par le fractionnement au moyen de l'ammoniaque, après s'être débarrassé : 1° du cérium par fusion des azotates avec l'azotate de potassium ; 2° du groupe de l'yttrium par le traitement au sulfate de potassium ; 3° du lanthane par la décomposition des azotates au moyen de la chaleur. Il décrivit le spectre d'absorption et nia l'existence d'un spectre de phosphorescence. Il pensa que le samarium était un élément chimique. En 1893, Demarçay (6) décida que, en ce qui concernait le spectre d'absorption, il n'y avait pas de raison de supposer que le samarium était un corps composé. Il examina quatre portions de la matière première du Samarium de Lecoq de Boisbaudran. En 1900, (7) Demarçay sépara le samarium du néodyme par cristallisations fractionnées des azotates doubles magnésiens dans une solution d'acide nitrique.

Crookes (8) discuta l'individualité du « Gadolinium » disant que son spectre de phosphorescence était identique, pratiquement, à celui d'un mélange de 61 parties d'yttria et 39 parties d'oxyde de samarium. Lecoq de Boisbaudran (9) ne fut pas d'accord avec lui. Il trouva toutefois que la gadolinite de Marignac contenait à peu près 10 % d'impuretés dont il parvint à se débarrasser jusqu'à 0,02-0,03 %. Crookes (10) décrivit le spectre de phosphorescence et Lecoq de Boisbaudran (11) celui d'étincelle Bettendorf (12) sépara la gadolinite du samarium et du terbium par le fractionnement au moyen de l'ammoniaque ; ni lui, ni Thalen ne purent obtenir de spectres d'étincelles. En 1896, Demarçay (13) prépara la gadolinite par la cristallisation fractionnée des terres riches en samarium dans l'acide azotique fumant $d = 1.45$ et donna les raies de son spectre d'étincelle. La gadolinite fut précipitée la première et la samarine ensuite. Entre les deux il découvrit une terre qu'il appela Σ, caractérisée par ses sels incolores sans absorption. La terre était incolore, ce qui la distinguait de la terbine, son spectre d'étincelle était différent de ceux du lanthane, du cérium, du gadolinium, de l'yttrium et du terbium. Ce spectre ne différait de ceux du gadolinium et du samarium que par le spectre d'étincelles. En 1899, M. Benediks (14), se servant en partie de la méthode de Marignac et en partie de la méthode de fusion des azotates, ensuite de leur fractionnement dans l'acide concentré et enfin de leur précipitation par l'ammoniaque, prépara la gadolinite et l'étudia. Il ne pût pas obtenir le Σ de Demarçay ; sa gadolinite donnait un spectre d'étincelles et le poids atomique du métal était de 156 pour R^{III}. Demarçay (15), en 1900, fut incapable d'isoler le Σ même après 800 fractionnements avec les azotates doubles de magnésium, mais depuis (16), il l'a isolé suffisamment pour la caractériser et l'a appelé *Europium.*

Marignac (17) en essayant d'isoler la philippite de Delafontaine au moyen de la décomposition des azotates par la chaleur découvrit une nouvelle terre qu'il appela l'ytterbine. Elle était incolore et son métal avait un poids atomique très élevé 172,5 pour R^{III} ; en outre il n'y avait pas de spectre d'absorption. La méthode qu'il employa fût une modification de celle de Bahr et de Bunsen. Il chauffa les azotates jusqu'à ce qu'une portion devint insoluble dans l'eau chaude tandis que ces deux chimistes chauffèrent toute la masse qui était entièrement soluble dans l'eau chaude jusqu'à ce qu'elle donna un précipité cristallin d'azotate basique cristallin en se refroidissant. En 1879 et 1880 Nilson (18) se servant de la méthode de Marignac isola une plus grande quantité d'ytterbine et l'étudia. Il trouva que le poids atomique de l'ytterbium était 173 ; l'ytterbine ne fut obtenue pure qu'après 400-500 calcinations. Pendant qu'il travaillait sur ces matières il obtint un oxyde blanc dont le métal avait pour équivalent un poids inférieur à celui de l'ytterbium. Ceci lui fit supposer la présence d'un autre oxyde dont le métal avait un poids atomique moins élevé.

(1) *C. R.*, CII, 1551. — (2) *Ber. d. Deut. ch. ges.*, XX. 2134. — (3) *Proc. Royal Soc.*, XL, 502.
(4) *C. R.*, CII. 1465. — (5) *Ann. d. Ch.* (Liebig). CCLXIII, 164. — (6) *C. R.*, CXVII, 163.
(7) *C. R.*, CXXX, 1185. — (8) *Ch. News.*, LIV, 39, 115. — (9) *C. R.*, CVIII, 165, CXI, 393.
(10) *C. R.*, CII, 646. — (11) *C. R.*, CXI, 472. — (12) *Ann. d. Ch. Liebig*, CCLXX, 376
(13) *C. R.*, CXXII, 728. — (14) *Zeits. f. an. Ch.*, XXII. 393. — (15) *C. R.*, CXXX, 1019.
(16) *C. R.*, CXXII, 1484. — (17) *Arch. Sc. phys. nat.* (2) LXIV, 97. *C. R.*, LXXXVII, 578.
(18) *Ber. d. Deut. ch. ges.* XII, 550, XIII, 1439.

En suivant la même méthode de fractionnement il parvint à isoler cette terre (1), sa base avait un poids atomique de 44 et se trouvait être identique avec l'*Ekaboron* de Mendeleef tant avec ses propriétés qu'avec son poids atomique, il l'appela *Scandium*. Clèves (2) prépara aussi le scandium seulement le poids atomique du sien était d'une unité plus élevé que celui de Nilson, probablement parce qu'il contenait de l'ytterbium. Le spectre d'étincelle de l'ytterbium fût étudié par Thalen (3) et par Lecoq de Boisbaudran (4), celui du scandium par Thalen (5).

Soret (6), par suite d'un examen spectroscopique de l'erbine de Marignac et de la terbine, trouva une série de bandes d'absorption ne correspondant à aucun des éléments connus jusque-là; il appela cette terre X. Clèves, en 1897 (7), montra que par la décomposition fractionnée des azotates par la chaleur on pouvait obtenir de l'erbine ne contenant ni *ytterbium* ni *scandium*; la terre pouvait être séparée alors en trois terres, chacune caractérisée par un spectre d'absorption qui était une partie de celui qu'on attribuait autrefois à l'ancienne erbine. Les métaux de ces terres étaient l' « Erbium » vrai avec un poids atomique de 166 (8), l'*Holmium* et le *Thulium* avec un poids atomique de 170,7 (9) Soret (10) déclara que l'holmine et sa terre X étaient identiques et Clèves (11) admit cette vérité. Delafontaine maintint que sa « philippite » était identique avec les deux, mais Clèves ne pût arriver à le prouver. Delafontaine plus tard admit que sa philippite n'avait pas de spectre d'absorption. Lecoq de Boisbaudran (12) prouva, en faisant plusieurs centaines de fractionnement avec l'ammoniaque, avec le sulfate de potassium et l'alcool que le spectre de l'holmine pouvait être séparé en deux portions : les bandes caractéristiques de l'une étant λ 640,4 et λ 536,3 et celles de l'autre λ 451.5 et λ 453. Comme les deux premières bandes étaient celles avec lesquelles Clèves et Soret avaient primitivement caractérisé l'élément *holmium* il garda ce nom pour le corps qui les donnait. Le corps fournissant les autres séries de bandes fut appelé *Dysprosium*. Crookes (13), bientôt après la note de Lecoq de Boisbaudran, déclara qu'il avait isolé une terre dans ce groupe donnant seulement la bande d'absorption λ 451 et que par conséquent le dysprosium était encore probablement un corps composé. Lecoq émit la même opinion. Krüss et Nilson (14) montrèrent par un examen microscopique de la bande d'absorption des terres rares obtenues avec les différents minéraux que les variations d'intensité de ces bandes telles qu'on les trouvait ne pouvaient être expliquées qu'en admettant qu'elles appartenaient à différents éléments, en conséquence ils considèrent que ce que nous appelons maintenant « Erbium » est composé de deux éléments, « Thulium » de deux, « Holmium » de quatre et « Dysprosium » de trois. Hofmann et Krüss (15), en 1893, conclurent que, par suite de leurs fractionnements par le chlorhydrate d'aniline, l'*holmium* était une substance complexe. Krüss (16) seul a admis des doutes sur l'individualité de l'erbine. Par fractionnement de ces matières riches en erbine, extraites de leurs solutions alcooliques par une solution alcoolique d'aniline, puis des portions moyennes de cette série par l'ammoniaque il ne pût obtenir une terre dont le métal eût un poids atomique constant. Le magnifique spectre d'absorption de l'erbine fut découvert par Bahr (17), en 1852. Crookes (18) fit un tableau de tous les spectres de l'erbine ; les spectres d'absorption, d'émission et d'étincelles du thulium furent étudiés par Thalen (19).

En 1883, Crookes (20) découvrit que le sulfate anhydre de certaines terres rares devenait phosphorescent quand on les soumettait à une décharge électrique dans le tube vide et que cette lumière donnait un spectre caractéristique. Il (21) avait observé, en 1881, que quelques-unes des terres étaient elles-mêmes phosphorescentes dans les mêmes conditions. En 1883, il découvrit dans ces spectres de phosphorescence la bande jaune citron qu'il décida appartenir à l'yttrium. Un an après, Lecoq de Boisbaudran (22) remarqua que si le pôle positif était immergé dans une solution de quelques-unes des terres rares et le pôle négatif amené juste au-dessus de la surface la lumière émise sur le passage de l'étincelle donnait un spectre d'inversion qui avait beaucoup de ressemblance avec le spectre de phosphorescence de Crookes. Tous les deux étaient très légers et facilement influencés par la présence d'oxydes étrangers.

---

(1) *Ber. d. Deut. ch. Ges.*, XII, 554, XIII, 1439. — (2) *Bull. Soc. Ch.* (2) XXXI, 496.
(3) *Ch. News.*, XLVII, 217. — *C. R.*, LCI, 326. — (4) *C. R.*, LXXXVIII, 1342.
(5) *C. R.*, LXXXVIII, 646, XCI, 45. — *Ch. News.*, XLVII, 217. — (6) *C. R.*, LXXXVI, 1062.
(7) *C. R.*, LXXXIX, 478. — (8) *C. R.*, XCI, 381. — (9) *C. R.*, XCI, 328. — (10) *C. R.*, LXXXIX, 521.
(11) *C. R.*, LXXXIX, 708. — (12) *C. R.*, CII, 1003, 1005. — (13) *Proc. Royal. Soc.* XL, 502.
(14) *Ber. d. Deut. ch. Ges.*, XX, 2134. — (15) *Zeits. f. an. Ch.* III, 407. — (16) *Loc. cit.*, III, 353.
(16) *Sv. Vet. Handl. Akad.*, 1862, 597, *Ann. Ch.* Liebig. CXXXI, 256. — (17) *Ch. News*, 411, 75.
(18) *Ch. News.*, XLVII, 217. *C. R.*, XCI, 376.
(19) *Philosphical. Transactions of the Royal Society*, CLXXIV, 891. *Ch. News.*, XLVII, 261; XLIX, 159, 169, 181, 194, 205.
(20) *Ch. News.*, XLIV, 23 ; *Proc. Roy. Society*, XXII, 209.
(21) *C. R.*, C, 1437.
(22) *Journ. of. Ch. Soc.* ; LV, 250 ; *Ch. News.*, LIV, 115, LV, 83, 95.

Dans les années 1886 et 1887, Crookes [1] sépara l'yttrium, par un grand nombre de fractionnements, en cinq portions dont chacune avait un spectre de phosphorescence différent mais dans lesquels le spectre d'étincelle de l'yttrium se trouvait. Les corps auxquels il fallait attribuer les spectres de phosphorescence furent appelés méta-éléments et il développa sa théorie de la genèse de ces éléments sur ces observations. Pour renforcer sa théorie de l'idée que l'yttrium était une substance composée, il déclara que la gadolinite de Marignac lui avait donné le même spectre de phosphorescence que l'yttrium, sauf que la bande jaune manquait mais qu'en revanche les deux bandes jaunes du samarium s'y trouvaient. Ensuite un mélange de 61 parties d'yttrium et 39 parties de samarium donnaient la même phosphorescence que la gadolinite, sauf qu'il n'y avait pas de bande jaune. Il trouva aussi que l'yttrium provenant des différents minéraux donnait des raies d'intensité variable, montrant qu'une séparation partielle avait eu lieu.

Cette théorie et toutes ses conclusions trouvèrent comme adversaire Lecoq de Boisbaudran [2]. Ce dernier [3] montra que l'yttrium pur ne donnait pas de phénomènes de phosphorescence, ni par sa méthode, ni par celle de Crookes. Suivant lui les bandes de fluorescence devaient être attribuées à des impuretés, en fait à ces substances appelées Zα et Zβ. Il était à peu près impossible de les enlever de l'yttrium [4].

A propos de ces substances donnant des bandes de fluorescence une étude fut faite [2] d'un nombre considérable de fluorescences donnant des raies bien définies et ayant pour dissolvants solides ; l'alumine, l'oxyde de gallium, la silice, la zircone, les oxydes stanniques et tantaliques et comme matières actives les oxydes de samarium, du Zα et Zβ. Demarçay s'opposa également à la théorie des méta-éléments [5] et déclara que les preuves de la matière radiante de Crookes étaient bien moins probantes que le spectre d'inversion de Lecoq de Boisbaudran.

Duboin [6] fit plusieurs composés de l'yttrium par voie sèche ; le poids atomique qu'il accepta fut 89,02 avec 16 pour O comme point de départ ; c'est celui qui fut adopté par Clèves en 1882 [7]. Rowland [8] publia une méthode pour la séparation des terres de ce groupe au moyen du ferrocyanure de potassium ; sa note fut sévèrement critiquée par Crookes [9].

En 1896, Barrière [10] annonça l'existence dans les terres de l'yttria, provenant de la monazite, d'un nouveau métal qui fut séparé des autres de ce groupe par la précipitation au moyen de l'hyposulfite de sodium, en solution concentrée. Cet élément, le « Lucium », avait un poids atomique de 104. Crookes [11], par l'examen de ses spectres d'étincelles et d'absorption, trouva que c'était un mélange d'yttrium et de didyme, d'erbium et de terbium, mais surtout d'yttrium. Chapleygh [12] montra, par une analyse quantitative d'un échantillon de lucine, qu'elle contenait 93,98 % d'yttria, 3,74 % d'oxyde de cérium, 1,07 % de thorine et 1,21 % d'oxydes étrangers.

En 1896-97, Schützenberger et Boudouard [13] travaillèrent sur les terres yttriques provenant des sables des monazites, ils trouvèrent par fractionnement par la fusion des azotates et par cristallisation des sulfates, qu'on pouvait obtenir une limite plus basse de fractionnement qui donnait une terre R^2O^3 dont l'équivalent du métal était d'environ 95. Ils pensèrent avoir trouvé une nouvelle terre dont le métal avait un poids atomique d'environ 102. Drossbach [14] travaillant aussi sur les monazites, pensa que lui même avait une terre nouvelle semblable aux autres (le poids atomique du métal était 100). En outre, Urbain et Budischowsky [15] trouvèrent une limite semblable un peu plus basse, en fractionnant les terres de l'yttria au moyen des acétylacétonates. Urbain [16], étendant ses recherches aux éthylsulfates, parvint à démontrer que cette terre hypothétique pouvait être séparée en terbine ($R^{III} = 51,4$) et yttria ($R^{III} = 89$) aux deux extrémités de la chaîne de fractionnement.

En 1900 Urbain [17], reprenant de nouveau la question de cette terre, conclut qu'elle contenait principalement de l'yttria mélangée à de l'erbine et de la terbine. Cette limite plus basse de différentes séries de fractionnement, donnant un métal de poids atomique presque toujours constant, rappelle à l'esprit « l'oxyde de gadolinium » de Norsdenkjöld [18]. C'était un mélange de terres rares obtenues avec différents minéraux qu'il connaissait pour renfermer au moins trois oxydes : yttria, erbine et terbine ; néanmoins, son métal avait un poids atomique constant égal à 107.

Crookes [19], en 1898, annonça l'existence d'un élément donnant un groupe de bandes phosphorescentes dans l'ultra violet ; il l'appela « Monium ». Ses raies principales étaient λ 3 120 et

---

(1) *Bull. Soc. Chim.* (3) III, 53. — (2) *C. R.*, CII, 1536. — (3) *C. R.*, CIII, 113.
(4) *C. R.*, CV, 258, 301, 343, 784 ; CX, 24. 67.— (5) *Rev. gén des Sciences*, I,396 ; *Ch. News*,LXII,85.
(6) *C. R.*. CVII, 99. — (7) *C. R.*, XCV, 1225. — (8) *Ch News*, LXX, 68. — (9) *Ch. News*, LXX, 81.
(10) *Ch. News*, LXXIV, 159, 212. — (11) *Ch. News*, LXXIV, 259.
(12) *Journ. of. Franklin Institute*, CXLIV, 68 ; *Ch. News*, LXXVI, 41.
(13) *C. R.*, CXXII, 697 ; CXXIII, 782 ; CXXVI, 1648. — (14) *Ber. d. Chem. Ges.*, XXIX, 2452.
(15) *C. R.*, CXXIV, 618 — (16) *C. R.*, CXXVI, 855 ; CXXVII, 107.
(17) *Ann. Chim. et Phys.*, [7], XIX, 184. — (18) *C. R.*, CIII, 795. — (19) *Ch. News*, LXXVIII, 134.

λ 3 117. Son poids atomique était d'environ 118. Il rebaptisa, en 1899, le corps « Victorium » ([1]), et indiqua comment on l'isolait. La méthode était une longue combinaison des méthodes classiques, de fusion des azotates du groupe de l'yttria, des précipitations fractionnées au moyen des oxalates dans une solution azotique concentrée, de fusion et de précipitation fractionnées au moyen du sulfate de potassium.

En plus de toutes ces terres et naturellement des terres du thorium, cérium, lanthane et didyme, quelques autres ont été annoncées. Leur existence fut généralement courte. Thompson ([2]), en 1811, prépara le « Junonium » au moyen de l'*allanite*. Bergman ([3]) en 1851 annonça le « Donarium » ; il l'obtenait en précipitant, par l'ammoniaque, la solution acide du minéral de la thorite, débarrassée de silice. Damour ([4]), Berlin ([5]) et Bergmann ([6]) lui-même, finalement, pensaient que l'oxyde de « Donarium » était identique avec la thorine. Bahr ([7]) annonça la découverte du « Wasium » que Nicklès ([8]) pensa être un mélange d'yttrium et de didyme ou terbium. Delafontaine ([9]) crut que le wasium était du cérium avec un peu de didyme. Popp ([10]) était d'accord avec Delafontaine. Bahr ([11]) considéra comme probable que le wasium et le thorium étaient identiques et que Nicklès et Delafontaine se trompaient en ce qui concernait cette matière.

Smith ([12]) annonça l'existence de deux nouveaux éléments dans la samarskite qu'il appela « Colombium » et « Rogerium » ; le colombium ne doit pas être confondu avec le corps ayant déjà reçu ce nom. Chroustschoff ([13]) s'aperçut de l'existence spectroscopique d'un nouvel élément le « Russium », qu'il trouva dans les résidus de lavages de certaines roches, dans certaines préparations alumineuses. Il ([14]) prépara le russium d'une manière presque analogue à celle dont Barrière prépara le lucium. Linnemann ([15]) découvrit l' « Austrium » dans les mélanges de terres rares provenant de l'orthite. Lecoq de Boisbaudran ([16]) le considéra comme du gallium. Pibram ([17]) décida que le produit de Linnemann était du gallium, tout en maintenant la probabilité d'un nouvel élément dans l'orthite.

Partie expérimentale

En 1877, J. Mallett publia un article sur la *Sipylite*, un nouveau niobate venant du Comté d'Amerst, Virginie ([18]). Une analyse du minéral qui fut faite sous sa direction par M. W.G. Brown, indiqua que la substance était essentiellement un niobate d'erbium contenant un peu d'acide tantalique, environ 1 °/₀ d'oxyde d'yttrium et approximativement 5 °/₀ des terres du groupe du cérium.

L'année suivante, Delafontaine ([19]) examina ce minéral et indiqua qu'il contenait de l'erbium, du *philippium* et de l'*ytterbium*, *ce dernier élément ayant été isolé peu de temps auparavant*, par Marignac.

Une provision de sipylite, qui avait été envoyée par l'un de nous de la Virginie et du Texas, servit comme matière première pour les recherches. Le minéral, finement pulvérisé, fut mélangé avec du sulfate acide de potassium. Ce mélange fut fondu dans des vases en fer et quand la décomposition fut complète, la masse fut refroidie, versée dans l'eau glacée et agitée jusqu'à dissolution complète de la matière soluble. Le liquide clair surnageant fut siphonné, presque complètement neutralisé par l'ammoniaque et précipité par l'acide oxalique. Les oxalates furent alors lavés, calcinés, dissous dans l'acide sulfurique et précipités par l'ammoniaque. Ce précipité fut lavé à fond par décantation et dissous dans l'acide azotique et à la solution neutre fut ajoutée une solution saturée de sulfate de potassium ainsi que des cristaux du susdit sel. Le mélange fut agité violemment jusqu'à ce que le liquide surnageant cessât de montrer les bandes du didyme. Le précipité qui s'était formé et contenait des terres du cérium, fut séparé par filtration et lavé au moyen de sulfate de potassium. Le filtrat fut dilué avec de l'eau et précipité par une solution d'acide oxalique. Ce mélange d'oxalates qui, naturellement, contient encore des traces des terres du groupe du cérium, fut séché et calciné ; les oxydes résultants pesaient environ 350 grammes, la masse présentait une couleur orange jaune foncé. Le poids atomique du mélange d'oxydes (en supposant que tous ces corps étaient du type R^2O^3) fut déterminé par la méthode des oxalates de Gilbs et la méthode des sulfates de Krüss et fut trouvé être voisin (pour R^{III}) de 108. En

(1) *Proc. Royal. Society*, LXV, 237 ; *Chem. Centralblatt*, 1899, II, 748.
(2) *Ann. de Gilbert.*, XLII, 115 ; XLIV, 113. — (3) *Journ. f. prakt. Chem.*, LIII, 239.
(4) *Pogg. Ann.*, LXXXV, 555. — (5) *Pogg. Ann. id.* 556, LXXXVII, 608.— (6) *Loc. cit.*, LXXXV, 558.
(7) *Loc. cit.*, CXIX, 572 ; *J. f. prak. Chem.*, XCI, 179. — (8) *C. R.*, LVII 740.
(9) *Ann. d. Chem.* (Liebig), CXXXI, 368. — (10) *Id.*, *Loc. cit.*, 364. — (11) *Loc. cit.*, CXXXII, 227.
(12) *Nature*, XXI, 146 ; *Ch. News*. XLIX, 182.
(13) *Berg. und Hütt. Ztg.*, XLVI, 329 ; *Ch. Central. Blatt.*, 1887, 1277.
(14) *Journ. rus. phys. Chem. Ges.*, XXIX, 206 ; *Ch. Cent. Blatt.*, 1897, II, 329.
(15) *Monats. Ch.*, VII, 121. — (16) *C. R.*, CII, 1436.
(17) *Sitzungsberichte der Kais. Akad. der Wiss.*, Vienne, 2 b., CIX, 16 ; *Monats. Chem.*, XXI, 148.
(18) *Am. J. Sci.*, XIV, 1877, 397. — (19) *C. R.*, LXXXVI, 933.

supposant que le poids atomique moyen des éléments autres que l'yttrium était dans les environs de 165, ce résultat montre que la matière renferme surtout de l'yttria, approximativement 75 %.

L'absorption du spectre observé à travers une couche de 10 centimètres d'une solution saturée des azotates du mélange, montra les bandes du tableau ci-dessous. Les mesures coïncident avec les maxima d'intensité des bandes d'absorption à moins d'indications contraires.

Angle	Longueur d'onde λ	Élément	Description de la bande
12° 2' 30"	6 832,4	Erbium Thulium	Faible, plutôt large, bord flou.
11° 45' 10"	6 670,7	Erbium	Légèrement plus forte que la précédente.
11° 29' 0" 11° 25' 20"	6 519,9 6 485,7	Erbium	Modérément large, puissante avec deux maxima : un au centre et l'autre près du bord droit.
11° 16' 40"	6 404,7	Holmium	Moyenne force, coupée net, maximum à droite du centre.
10° 11' 50" 10° 4' 0"	5 797,9 5 725,5	Didyme	Bords seulement perceptibles, le tout est à peine visible.
9° 39' 50"	5 497,7	Inconnu (Crookes)	Faible.
9° 30' 30"	5 410,0	Erbium	Bandes larges, fortes. Deux maxima : l'un à gauche du centre, l'autre au bord droit.
9° 25' 30"	5 363,0	Holmium	
9° 11' 10" 9° 6' 40"	5 228,2 5 185,9	Erbium	La bande la plus forte du spectre. Deux maxima : l'un au bord de gauche, l'autre au centre Le bord droit peu net.
8° 32" 20"	4 862,7	Samarium	Presque aussi forte que celle de 5 828,2. S'étend de λ 4 938,1 à λ 4 825. Maximum à gauche du centre.
8° 17' 10"	4 719,8	Samarium	Très faible
7° 54' 0"	4 501,3	Dysprosium	Presque aussi forte que le 5 828,2. S'étend de λ 4 550 à λ 4 449,4.
7° 43' 40"	4 403,8	Didyme (?)	Très faible.
7° 16' 50"	4 150,3	Samarium	Faible et flou.

La mesure des positions des bandes d'absorption fut faite avec un petit spectroscope à réseaux, fabriqué, pour l'un de nous par C. A. Steinheil fils de Munich. Cet instrument permet d'effectuer des lectures aussi commodes et aussi justes que celles que l'on peut faire avec un spectroscope à prisme. Comme source de lumière, on a employé un disque de zircone chauffé au chalumeau oxhydrique de Linnemann.

Détermination des poids atomiques des éléments

La méthode décrite par Gibbs (1) fut employée quand on désirait seulement des résultats approchés. La marche suivie est la suivante : Une solution légèrement acide ou neutre des terres dont on veut déterminer le poids atomique est étendue d'eau, amenée presque au point d'ébullition, puis précipitée par une solution chaude d'acide oxalique pur. Le précipité est lavé, par décantation et sur le filtre, avec de l'eau chaude et séché à 125° pour enlever l'excès d'acide oxalique. Une partie aliquote du précipité des oxalates est alors transformée en oxydes par calcination et les oxydes sont pesés, une autre partie est dissoute dans de l'acide sulfurique de D. 1,8 et l'acide oxalique est déterminé par liqueur titrée au moyen du permanganate. Le poids atomique des terres dans le mélange des terres rares, est alors calculé facilement d'après le rapport $R^2O^3 : C^2O^3$. Cette méthode de détermination donne des résultats suffisamment précis pour permettre de juger les progrès d'une méthode de fractionnement pour séparation, mais elle est loin d'être suffisamment exacte et quand on la compare à la méthode des sulfates, on voit que le procédé de Gibbs donne, avec la méthode de Krüss, des différences allant jusqu'à 4 unités. Pour se rendre compte de l'effet des changements survenus dans les conditions de précipitation, les expériences suivantes furent faites : une solution des terres fut débarrassée avec soin des autres éléments en les précipitant par l'hydrogène sulfuré ; on filtra le léger précipité formé, puis, par ébullition, on chassa l'excès d'hydrogène sulfuré, on précipita par l'ammoniaque, on dissout le précipité lavé dans l'acide chlorhydrique, on neutralisa par l'ammoniaque et on précipita par l'acide oxalique. Les oxalates ainsi obtenus furent lavés avec de l'acide chlorhydrique dilué pour se débarrasser du fer, puis relavés avec de l'eau, séchés, calcinés et les oxydes résultants furent dissous dans l'acide chlorhydrique. Cette solution chlorhydrique fut partagée en deux portions : l'une fut précipitée par une solution étendue chaude d'acide oxalique, tandis que l'autre fut précipitée, à un état de concentration plus élevé et à froid, par une solution froide et concentrée d'acide oxalique. Une autre portion des mêmes matières premières fut purifiée et traitée exacte-

(1) *Am. Chem. J.* XV, 547.

ment comme nous venons de le décrire ; elle fut divisée et précipitée de la même manière. Le résultat de la détermination des poids atomiques par la méthode des oxalates de ces différentes portions fut :

Première portion à chaud	111,28	à froid	108,26
Deuxième » »	106,6	»	104,70

Les variations dans ces résultats firent voir que les nombres trouvés étaient grandement influencés par le changement des conditions et qu'ils ne concordaient en aucune manière quand les conditions étaient identiques.

L'autre méthode de détermination des poids atomiques fut décrite par Krüss [1]. Dans ce procédé l'oxalate terreux est placé dans un creuset de porcelaine et calciné sur un chalumeau jusqu'à poids constant. Le creuset contenant l'oxyde est placé sur un bain-marie, recouvert d'un entonnoir et on chauffe le bain-marie jusqu'à ce que la vapeur ait complètement hydraté l'oxyde. La substance est alors dissoute dans le creuset même avec de l'acide chlorhydrique ; un faible excès d'acide sulfurique est ensuite ajouté et l'on concentre au bain-marie. L'excès d'acide sulfurique est chassé ; pour cela, on place le creuset sur une plaque de fer de 5 millimètres d'épaisseur, chauffé avec une petite flamme de Bunsen. On continue à chauffer jusqu'à poids constant et, d'après le rapport de l'oxyde au sulfate anhydre, l'on en conclut le poids atomique de la terre ou des terres qui s'y trouvent. On éprouva une difficulté considérable à faire coïncider différentes analyses d'une manière satisfaisante. L'explication satisfaisante doit être donnée dans l'article publié par Braunes et Pavlicek [2], dans lequel ces auteurs appellent l'attention sur ce fait que le sulfate pesé est susceptible de contenir du sulfate acide. Ce sulfate acide est tellement stable, qu'une partie reste indécomposée même à une température supérieure à 500°, alors que dans d'autres parties du creuset, il peut être transformé en sulfate basique. Ces expérimentateurs déclarent que cette erreur est importante, surtout dans le cas du lanthane, mais qu'elle diminue en même temps que le poids atomique de la terre diminue. Ils déterminent la quantité d'acide sulfurique qui surpasse la quantité nécessaire pour former le sulfate normal en dissolvant les sulfates secs dans l'eau et en traitant l'acide sulfurique libre par une solution de soude à N/20 et se servant de l'éthylorange comme indicateur. Le sulfate normal obtenu par des cristallisations répétées fut trouvé par eux comme étant neutre à l'éthylorange.

Ces assertions concernant les sulfates des terres du groupe du cérium sont encore vraies pour celles du groupe de l'yttrium, mais l'erreur est plus faible à cause de la valeur moindre du poids atomique. Par exemple, deux portions pesées d'un sulfate qui avait donné $R^{III} = 115.90$ et $R^{III} = 116,42$ furent dissoutes dans l'eau et l'excès d'acide titré comme plus haut en se servant du méthylorange comme indicateur. Le résultat corrigé de ces deux exemples fut $R^{III} = 116,19$ et $R^{III} = 116.47$. Une autre portion, qui avait donné $R^{III} = 141,22$ et $R^{III} = 141,53$, donna après correction $R^{III} = 141,51$ et $R^{III} = 141,73$. Une troisième portion qui donnait 107,31 et 106,75, fournit après correction 107,37 et 106,92. Il ne semble y avoir aucune régularité dans la quantité de sulfate acide formé. L'erreur maximum causée par sa présence semble être 0,3 d'unité. Toutes les solutions qui furent essayés donnèrent une réaction acide, mais dans certains cas, une goutte ou deux de solution de soude étaient suffisantes pour neutraliser l'acide libre. La concordance des résultats d'analyses successives était augmentée par l'introduction de cette correction ; dans un seul cas, l'effet contraire fut observé.

Expériences sur les méthodes de séparation des terres du groupe de l'yttrium

Le but que les auteurs de ce travail avaient en vue n'étaient pas surtout d'isoler l'un ou l'autre des constituants du mélange des terres rares, mais bien plutôt l'étude des moyens de séparation pour savoir suivant quelle direction les différents traitements amèneront les terres à se séparer les unes des autres. Une étude systématique complète des différents modes de séparation fut également entreprise, parce que ces procédés, qui donnent lentement des résultats et dans lesquels les traitements successifs ont peu d'action sur le mélange des terres rares, ne peuvent pas être employés avec succès à cause du temps perdu et de la séparation incomplète qui en résultent. En conséquence, dans les essais des différentes méthodes que nous allons décrire plus loin, on verra que le procédé fut abandonné aussitôt qu'il devint apparent que la séparation s'opérait lentement.

Fusion des azotates du groupe de l'yttrium avec les azotates alcalins

La méthode d'abord employée fut celle de la fusion des azotates des terres rares avec les azotates alcalins, méthode qui fut proposée par Debray et qui donne, modifiée telle qu'elle l'est par

(1) *Zeits. f. anorg. Ch.*, III, 46.
(2) *Proc. chem. Soc.*, Londres, XVII, n° 235, 63.

Dennis et Mægée (1), des résultats si satisfaisants pour la séparation du cérium des autres métaux de ce groupe. On espérait que les points de décomposition de quelques-uns des azotates doubles du groupe de l'yttria, pourraient être suffisamment écartés l'un de l'autre pour permettre une prompte séparation, mais tel ne fut pas le cas.

Les azotates secs du groupe de l'yttrium furent mélangés avec six fois leur poids d'un mélange équimoléculaire d'azotates de potassium et de sodium et fondus dans un large bain d'air, l'espace entre les parois du bain étant rempli avec de la terre réfractaire pour empêcher la radiation. Trois fusions furent faites et après chacune la substance fut épuisée par l'eau chaude, donnant ainsi une portion soluble et une partie insoluble. Des fusions furent faites à trois températures différentes 280-320-360°, se servant à chaque fois de différents mélanges. Ces températures furent mesurées au moyen d'uu pyromètre de Le Châtelier, construit par Kaiser, de Berlin. Chaque portion fut fondue. Les résultats furent irréguliers et ne donnèrent aucune indication nette au moyen de cette méthode, ainsi que le montrent les poids atomiques suivants :

Insoluble	Température	Soluble
114,70	280°	108,31
127,55	320°	108,14
112,24	360°	102,43

Une comparaison des spectres d'absorption des solutions de ces portions et des matières premières au moyen d'un spectroscope à vision directe n'indiqua aucune différence appréciable.

Précipitation partielle au moyen du gaz acide chlorhydrique

La précipitation partielle des chlorures anhydres au moyen de l'acide chlorhydrique gazeux fut essayée. Ensuite, une solution concentrée des chlorures fut placée dans un barboteur en verre, entouré par un mélange réfrigérant de glace et de sel. On fit ensuite passer pendant 5 heures de l'acide chlorhydrique gazeux Un précipité lourd, blanc et cristallisé fut obtenu ; on le jeta sur une plaque poreuse et on le draina. La solution concentrée des cristaux était de couleur jaune. Les eaux mères étaient changées de couleur. du rose elles passaient à l'orange, quand on les saturait d'acide chlorhydrique. Ceci était dû probablement à l'action de l'acide chlorhydrique sur les chlorures dissociés.

Les eaux mères étaient précipitées par l'ammoniaque et lavées pour en enlever les chlorures. Le précipité dissous dans HCl était concentré et de nouveau traité pendant 2 heures dans un mélange réfrigérant par l'acide chlorhydrique gazeux. On obtenait ainsi de nouveau un précipité blanc, lourd et cristallin, lequel donnait une solution légèrement jaune.

Le spectre de la solution originale et celui des solutions saturées de ces deux précipités furent comparés au moyen du petit spectroscope de comparaison construit par Zeiss, de Iéna, décrit par le Dr Pülfrich dans le *Zeitschrift für Instrumenten Kunde* de 1900 (oct.). Aucun changement dans les intensités relatives des différentes bandes ne fût visible.

Décomposition partielle des chromates

Pattison (2) et Clarke séparèrent le cérium du lanthane et du didyme en chauffant pendant quelques heures les chromates normaux à 230° F. La méthode, quand elle fut essayée sur ces matériaux, ne donna aucune séparation. Environ 3 grammes des oxydes ($R^{III} = 103,75$) furent dissous dans de l'acide chromique concentré, puis évaporés à sec. La masse sèche fut chauffée à une température d'environ 200°, mais la décomposition n'eut lieu qu'à la surface, ainsi qu'on pouvait s'en apercevoir par le changement de couleur du rouge du chromate au vert de l'oxyde de chrome. Cette même substance fut alors pulvérisée et chauffée de nouveau pendant 6 heures à 250° avec un résultat analogue. La substance fut épuisée par l'eau chaude, elle donna une solution rouge et un résidu noir verdâtre. La solution fut évaporée à sec, chauffée à 300° pendant 8 heures, mais aucune composition n'en résulta. De cette portion on obtint également un résidu noir verdâtre insoluble. Ces deux résidus furent traités par l'acide chlorhydrique à chaud et la solution verte qui fut obtenue fuf neutralisée par l'ammoniaque et précipitée par l'acide oxalique. Une faible trace d'oxalate de terres rares fut jetée sur le filtre.

Précipitation fractionnée par le chromate de potassium

Le premier qui employa cette méthode pour la séparation des terres rares fut Gérhard Krüss (3). Cette méthode a été modifiée depuis et a été employée par les auteurs qui ont employé le corps qui a donné $R^{III} \doteq 107,94$. Krüss ajoute une solution neutre de chromate de potassium à une

(1) *Journ. Am. Chem Society*, XVI, 653.
(2) *Ch. News*, XVI, 259.
(3) *Zeits. anorg. Chem.*, III, 92.

solution neutre d'azotates des terres, neutralisant le liquide avec de l'ammoniaque avant chaque précipitation fractionnée au moyen du chromate de potassium. Les auteurs suivirent consciencieusement les indications, mais se servirent d'une solution d'azotates au lieu d'une solution de sulfates. Cette solution d'azotates, se montant à environ 15 litres et contenant environ 140 grammes des oxydes, fut d'abord neutralisée avec de l'ammoniaque, puis on ajouta, en agitant constamment, un litre de solution de chromate de potassium contenant 197 grammes par litre. La précipitation fut faite dans de grands vases à précipités d'une capacité de 10 litres à peu près. On laissa reposer le précipité floconneux et on siphonna le liquide rouge surnageant ; le précipité fut lavé avec de l'eau, jusqu'à ce que les eaux de lavages cessassent de précipiter par l'ammoniaque. Les terres rares des eaux de lavages furent récupérées par précipitation avec l'ammoniaque, le précipité fut dissous au moyen de l'acide azotique jusqu'à solution neutre et on l'ajouta à l'eau mère. Ce liquide fut alors neutralisé avec soin avec l'ammoniaque et fut traité par la même quantité d'ammoniaque que pour le premier fractionnement. Ce procédé fut répété quatre fois, donnant en tout 5 fractionnements. La liqueur mère et l'eau de lavage furent précipitées par l'ammoniaque, ce qui fournit une sixième fraction. Avec chaque fractionnement la dilution du liquide était augmentée d'environ un litre. Le précipité n° 1 était si petit qu'il parut inutile de le traiter séparément, il fut ajouté au n° 2 et les deux précipités furent traités ensemble comme étant une seule fraction. Chaque précipité fut dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et l'on réduisit l'acide chromique par addition d'alcool et en chauffant au bain-marie. La solution verte résultante fut presque neutralisée par l'ammoniaque portée à l'ébullition et précipitée par une solution bouillante d'acide oxalique. Dans chaque cas, les précipités d'oxalates furent lavés avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 $^0/_0$ puis séchés et calcinés. Les oxydes résultants furent dissous dans l'acide chlorhydrique. Dans la méthode de détermination des poids atomiques de Gibbs, une portion de chacune de ces solutions fut précipitée par l'acide oxalique et l'oxalate lavé et séché.

La fraction I donna un oxalate rose, un oxyde orange foncé et sa solution saturée, d'une couleur brun jaune, donna les mêmes bandes que la solution primitive, mais ces dernières étaient un peu plus fortes.

La fraction II fut pratiquement identique à la fraction I.

La fraction III donna un oxalate rose et un oxyde orange jaune, un peu plus clair que l'oxyde de la fraction II. Sa solution saturée montra fortement toutes les bandes d'absorption.

La fraction IV fournit un oxyde un peu plus clair que celui de la fraction III et sa solution laissa voir nettement les bandes, mais moins bien que les fractions précédentes.

L'oxalate de la fraction V était rose pâle et l'oxyde était jaune très clair. La solution saturée avait une couleur moins foncée que celles des solutions précédentes. Bien qu'elle montrât toutes les bandes d'absorption, ces dernières étaient moins visibles que dans la fraction IV.

La fraction VI donna un oxalate complètement blanc et l'oxyde avait une teinte brune aussi faible que possible. La solution était colorée en verdâtre pâle et ses bandes d'absorption étaient tout à fait faibles.

Les poids atomiques des matières premières et des 6 fractions sont consignés dans le tableau suivant :

Original	I et II	III	IV	V	VI
107,94	133,54	126,13	114,04	97,83	94,01

Les fractions I, II, III et IV furent réunies et précipitées à nouveau par la méthode des chromates en fractionnant. Les poids atomiques des trois fractions obtenues furent 145,34, 127,38 et 103,75. La fraction du milieu fut alors divisée en deux parties : l'une donnant un poids atomique de 150,03, l'autre de 124,53. Les fractions V et VI contiennent l'yttria avec 10 $^0/_0$ d'oxydes, ayant un poids atomique supérieur, tel que : erbine, terbine et ytterbine. Ces deux fractions comprennent environ la moitié du corps soumis au fractionnement. Après qu'on eut extrait de ces portions, au moyen du même procédé, 7 grammes d'oxydes de métal ayant pour poids atomique 107,07, le reste fut mis de côté comme étant de la matière première pour l'extraction de l'yttria. Les deux fractions les plus hautes $R^{III} = 150{,}03$ et $R^{III} = 145{,}34$ furent également séparées pour un traitement futur.

On voit ainsi que le fractionnement au moyen du chromate de potassium sépare les terres de ce groupe avec une grande rapidité. Il est surtout très commode pour obtenir de l'yttrium exempt des autres terres. Cette substance étant séparée d'une manière assez pure, au bout d'un nombre relativement restreint de fractionnements Le mélange des oxydes des premiers fractionnements est encore très compliqué et la méthode des chromates ne paraît pas devoir agir suffisamment quand on lui applique.

Précipitation fractionnée par l'oxalate acide de potassium

La séparation des terres par cette méthode ne marche que lentement, ainsi que le montrent les poids atomiques donnés plus bas. Cette méthode est une modification de celle employée par Delafontaine pour la séparation de la terbine, de l'yttria et de l'erbine. Il ajoutait la solution d'oxalate acide de potassium à la solution des terres jusqu'à apparition d'un précipité permanent. On laissait le liquide acide jusqu'à ce que les oxalates cristallisent. Les cristaux étaient enlevés et la cristallisation était déterminée par une nouvelle addition de réactif.

Les auteurs se servaient, pour cette méthode, d'une solution très diluée. La solution d'oxalate contenait environ 1/12 de molécule, tandis que celle des terres rares était diluée jusqu'à ce que les bandes d'absorption fussent encore visibles avec netteté. La liqueur oxalique s'obtenait en dissolvant dans l'eau des quantités moléculaires équivalentes d'oxalate neutre de potassium et d'acide oxalique. Afin d'être en état de juger de l'effet de cette précipitation fractionnée sur les bandes d'absorption, on opéra devant un spectroscope. La solution des terres fut placée dans un grand cristallisoir de 20 centimètres de diamètre et le vase fut posé devant la fente d'un spectroscope à réseau de Steinheil. La lumière était fournie par une lampe de Linnemann à disque de zircone ; on maintenait la solution constamment agitée au moyen d'un agitateur mû par un moteur et l'on versait goutte à goutte la solution oxalique au moyen d'une burette. Avant de commencer le fractionnement, il est nécessaire d'ajouter une solution concentrée d'oxalate jusqu'à formation d'un précipité permanent.

Le premier effet de la précipitation fut d'affaiblir les bandes de l'holmium, tandis que toutes les bandes diminuaient d'intensité ; celles qui se maintenaient le mieux étaient celles de l'erbium dans le vert. Environ 5 grammes d'oxydes furent obtenus par le fractionnement I. La moitié de l'eau mère fut précipitée et donna environ 6 grammes. Cette division de la solution fut rendue nécessaire par les dimensions limitées du cristallisoir ; la concentration fut considérée comme nuisible à cause de la possibilité d'un changement d'action de la solution oxalique sur les terres. La liqueur mère de la fraction II fut également partagée et 5 grammes d'oxydes furent obtenus dans la fraction III. A la fin de ce troisième fractionnement, toutes les bandes d'absorption avaient disparu sauf celles de l'erbium dans le vert qui étaient tout juste visibles. La liqueur mère de ce dernier fractionnement s'élevant à environ un quart de la solution primitive fut complètement précipitée par l'addition d'une solution concentrée d'oxalate. Chacun des précipités fut lavé, séché, calciné et dissous dans l'acide azotique. Les oxalates des trois premières fractions étaient roses, tandis que le dernier était blanc. Les oxydes des trois premières parties avaient une couleur jaune orange, le dernier une teinte rouge. Toutes les solutions montraient la couleur rose des sels d'erbium. En déterminant les poids atomiques, une portion de chaque solution azotique fut précipitée par l'ammoniaque et ce précipité fut lavé à fond à l'eau pour le débarrasser des sels de potassium. Le précipité fut redissous dans l'acide azotique de manière à donner une liqueur à peine acide et l'on versa de l'acide oxalique pour précipiter

Matière première	I	II	III	IV
112,16	118,80	116,71	111,08	102,53

Les précipités qui sont donnés par les oxalates sont en beaux cristaux et, en conséquence, faciles à séparer de l'eau mère. Le fractionnement aurait pu être mené avec une plus grande rapidité ; la séparation fut toutefois trop lente pour le but que se proposaient les auteurs et, par suite, tout nouvel essai fut abandonné.

Décomposition fractionnée d'une solution d'un mélange d'azotates par le courant électrique

Environ 120 centimètres cubes de la solution des azotates de R^{III} 117,94 furent soigneusement neutralisés au moyen de l'ammoniaque. Cette solution fut placée dans une capsule de Classen et fut reliée avec le pôle négatif d'une batterie. Un disque de platine de 3 centimètres de diamètre servait d'anode. Un courant de N. D_{100} = 0,17 à 0,42 amp. avec une différence de potentiel aux électrodes de 2 à 2,7 v. passa dans la solution pendant 20 heures, la solution étant maintenue neutre à la température de la chambre, soit 21°. Un précipité, blanc d'hydroxyde fut obtenu à la cathode, un dépôt brun fut reçu à l'anode (il était formé par de l'oxyde de plomb). La liqueur fut séparée du précipité en vidant la capsule car le dépôt était suffisamment adhérent. On évapora le liquide au volume primitif et on le soumit de nouveau à l'électrolyse avec un courant de N. D_{100} = 0,18 à 0,20 amp. et une tension de 1,8 à 1,9 v. pendant 7 heures et à 21°. De nouveau il y eût un dépôt mais ce dépôt, n'était pas adhérent et il fut recueilli par filtration ; le liquide, de nouveau concentré au volume primitif, fut soumis encore une fois à l'action d'un courant de N. D_{100} = 0,19 amp. qui ne réussit pas à produire un nouveau précipité au bout de six heures. Aussi le courant fut porté à N. D_{100} = 0,33 à 0,42 amp. avec une différence de potentiel de 2,45 à 2,55 volts et on laissa l'action se produire pendant 23 heures. Un nouveau précipité blanc fut obtenu. Ces deux précipités furent réunis en une seconde frac-

tion. Le poids atomique fut alors déterminé comme l'avait été celui de la fraction et de la fraction résiduelle. Les trois valeurs comparées au nombre de la matière primitive sont :

Matière primitive	I	II	Solution résiduelle
107,94	120,22	116,61	106,20

Si les différences des voltages employés pour la décomposition étaient suffisamment éloignées pour permettre une séparation au moyen de l'électrolyse, les deux fractions ici présentes devraient avoir des poids atomiques plus dissemblables. Car si la terre ou le mélange de terres retirés de la solution avec un courant de N, $D_{100} = 0{,}17$ amp. avec une différence de potentiel aux électrodes d'environ 2,5 v. étaient différents de ce qui est précipité par un courant de densité double, la différence se montrerait dans les poids atomiques. Il est évident, par conséquent, que, dans les conditions précédentes, la séparation des terres rares ne peut être effectuée que lentement.

Précipitation fractionnée au moyen de la magnésie calcinée

Muthmann et Rölig [1] séparent le cérium, à un état quadrivalent, du lanthane et du didyme au moyen de la poudre d'oxyde de zinc, puis séparent le lanthane du didyme en précipitant partiellement une solution concentrée chaude au moyen de la magnésie jusqu'à ce que les bandes d'absorption du didyme aient disparu.

L'effet de l'oxyde de magnésium comme précipitant fut essayé sur une solution neutre presque saturée des chlorures de ces terres d'yttrium (R^{III} 104,4). Muthmann indique qu'il arrêta la précipitation lors de la disparition des bandes du didyme, les auteurs trouvèrent toutefois que quand le précipité se forme facilement, il ne se dépose pas suffisamment bien pour permettre l'observation des bandes d'absorption.

Une solution bouillante de chlorures constamment agitée fut précipitée par de la poudre de magnésie ajoutée par petites portions. Le précipité rapidement séparé fut lavé par décantation, puis lavé sur un filtre à l'eau chaude. L'eau mère et les quatre eaux de lavages furent évaporées presque à saturation et la précipitation recommencée. Une seconde répétition de ce procédé donna une troisième fraction, l'eau mère et les eaux de lavages de celle-ci furent précipitées par l'acide oxalique pour le quatrième et dernier fractionnement.

Chacun des précipités fut dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution fut concentrée. Les quatre solutions ne montrèrent pratiquement aucune variation dans les bandes d'absorption quand elles étaient examinées avec un spectroscope ordinaire à vision directe. La solution du premier précipité fut traitée par le chlorure et l'oxalate d'ammonium, comme le recommande Muthmann, et le précipité résultant fut lavé par décantation avec de l'eau chaude contenant 0,1 % d'acide chlorhydrique, puis lavé à l'eau pure. Le précipité était exempt de magnésie mais il contenait du fer. Les oxalates n'étaient pas cristallins et ils se déposaient très lentement, mais l'addition de l'acide dilué les faisait se séparer à l'état cristallin On s'aperçut que par l'addition d'acide oxalique à la solution neutre des chlorures de ces précipités, on pouvait obtenir une précipitation complète des terres rares et que ce précipité était exempt de magnésie à condition d'opérer en présence de chlorure d'ammonium. Cette méthode de purification fut employée pour les autres fractionnements. Les oxalates des quatre fractionnements furent calcinés et dissous dans l'acide chlorhydrique. Comme la solution résultante contient des traces de fer, on la débarrassa des traces de ce métal par l'acide oxalique et on fit les déterminations des poids atomiques sur le métal ainsi purifié. Les poids atomiques et les spectres d'absorption montrèrent que peu de changements avaient été produits par la précipitation fractionnée au moyen de l'oxyde de magnésium.

Traitement par le triazoture de potassium

La méthode proposée par Dennis et Kortright [2] pour la séparation du thorium des autres membres du groupe de l'yttrium et du cérium au moyen du triazoture de potassium fut essayée pour voir si, par hasard, quelques réactions semblables à celle du thorium pourrait être trouvée. Le résultat fut complètement négatif, une précipitation partielle par le triazoture de potassium ne donna qu'une précipitation plutôt lente des terres rares de ce groupe. Le précipité, dans le cas du thorium, était de l'hydroxyde de thorium. Dans ce cas, il semblait plutôt être un azotate basique ; il était blanc, finement divisé, adhérait au verre et avait une tendance à passer au travers du filtre.

Une solution diluée de l'azotate (R^{III}, 112,16) fut traitée par une solution également diluée de triazoture contenant de l'acide azothydrique libre. On fait bouillir et un précipité se forme au bout de 2 à 3 minutes ; on filtre, lave à l'eau chaude, dissout dans l'acide azotique et transforme

(1) *Ber. d. Deut. chem. ges.*, XXI, 1719.
(2) *Zeit. anorg. Chem.*, VI, 35.

en oxalate. Le poids atomique fut 118,96. La solution azotique était rose et les bandes d'absorption étaient pratiquement les mêmes que celles de la solution primitive.

Précipitation fractionnée au moyen de l'ammoniaque

Les travaux de nombreux chimistes ayant étudié le groupe des terres yttriques ont montré que ces éléments peuvent incontestablement être séparés par une longue série de fractionnements avec de l'ammoniaque diluée. Ce mode opératoire est tellement fastidieux et les séparations sont si lentes qu'il est à savoir si ce procédé peut être considéré comme ayant une valeur pratique. Un exemple suffira à démontrer le peu d'effet du fractionnement par ce réactif.

Une solution très étendue des chlorures neutres, contenant environ 57 grammes d'oxydes pour 12 litres fut traitée par la quantité d'ammoniaque diluée nécessaire pour précipiter 1/10 des terres rares présentes. Pendant l'addition de l'ammoniaque, la solution était vigoureusement agitée en injectant dans le liquide un très violent courant d'air et cette agitation fut continuée pendant une heure. Il se forme très lentement un précipité. Les hydroxydes furent alors lavés par décantation jusqu'à cessation de précipité dans l'eau de lavage par l'ammoniaque. La liqueur mère et les eaux de lavage furent évaporées au volume primitif et précipitées de nouveau par l'ammoniaque. Les poids atomiques des terres précipitées dans ces deux traitements étaient 103,9 et 104 ; tandis que celui des matières premières était 96.

Fractionnement par le carbonate d'ammonium et l'acide acétique étendu

Mosander [1], en 1843, mentionna que les hydroxydes des terres rares de ce groupe étaient solubles dans une solution concentrée de carbonate d'ammonium et que cette propriété pouvait être utilisée pour le fractionnement. Krüss [2] mentionna aussi cette solubilité.

Ce traitement seul fut essayé d'abord ; les résultats furent bien meilleurs que nous ne l'attendions. Les hydroxydes des terres rares furent précipités par l'ammoniaque (ce dernier précipité n'a pas besoin d'être lavé). Par un seul traitement de ces hydroxydes, au moyen d'une certaine quantité de solution saturée de carbonate d'ammonium, suffisante pour dissoudre un quart de tout, un mélange de terre fut dissous (le poids atomique du métal était 121,41). Le métal des portions non dissoute avait un poids atomique de 107,94, tandis que le métal du mélange primitif avait comme poids atomique 108,08.

Des quantités de carbonate d'ammonium saturé suffisantes pour dissoudre des hydroxydes précipités furent alors essayées sur des portions différentes du mélange des terres. On prit alors de la solution de carbonate en quantité suffisante pour dissoudre 1/10 des oxydes précipités et on l'ajouta à une portion, tandis qu'à d'autres portions on ajouta de la solution de carbonate suffisamment pour dissoudre 9/10, 1/5, 1/3 et 1/2 des hydroxydes. En fin de compte, l'addition du quart ou peut-être d'un cinquième de la quantité nécessaire pour dissoudre les hydroxydes semble être le plus satisfaisante pour cette méthode de fractionnement. La précipitation totale des terres par le carbonate d'ammoniaque avec dissolution partielle du précipité dans un excès de réactif fit aussi l'objet d'un essai. Cela ne vaut guère mieux que la précipitation par l'ammoniaque et la solution partielle dans le carbonate d'ammoniaque. Une seconde extraction des hydroxydes de la portion non dissoute (R^{III} 107,94) fut faite dans le premier traitement ; le poids atomique du métal du mélange dissous était 125,91. Evidemment la matière pouvait être ainsi extraite avec deux fois plus de profit.

A la portion dissoute décrite plus haut (R^{III} 121,41) fut ajouté de l'acide acétique très dilué (1 : 30) lentement et toujours en agitant constamment. On versa d'abord de l'acide concentré jusqu'à opalescence. Ce traitement eut un effet très accentué. Le précipité granuleux formé avait une couleur rose ; une fois dissous, il donnait toutes les bandes d'absorption, tandis que les bandes de la solution restante ne se montraient plus que très affaiblies.

Quand l'acide dilué eût été ajouté comme précédemment, on arriva à un point où l'addition de nouvel acide ne précipitait plus. Ceci est dû à ce fait que les oxydes des terres rares de ce groupe sont presque aussi solubles dans l'acétate d'ammonium que dans le carbonate et l'on arrive bientôt à un état d'équilibre entre les trois corps en présence, après quoi l'acide dilué ajouté n'agit plus sur le sel double ammoniacal contenant les terres rares.

Il fut nécessaire, une fois à ce point, de filtrer, de décomposer la solution ammoniacale avec de l'acide chlorhydrique, de dissoudre le précipité formé par une nouvelle addition de l'acide et alors de précipiter le tout avec de l'ammoniaque, de laver, de redissoudre dans l'acide chlorhydrique et de reprécipiter par l'ammoniaque.

Les oxydes furent alors dissous dans le carbonate d'ammonium saturé et on recommença la précipitation par l'acide acétique dilué.

(1) *Philos. mag.* XXIII, 251. — *Ann. Chem.* (Liebig) XLVIII, 219.
(2) *Ann. Chem.* (Liebig) CCLXV, I.

Ce produit, après avoir été traité trois fois par le carbonate et l'acide acétique dilué de la manière décrite plus haut, donna une très petite quantité (moins de 1 gramme) d'une terre qui donna un oxalate blanc et un oxyde de même coloration. Une détermination unique du poids atomique donna la valeur intéressante de 170. Dans l'oxyde sec seul, la bande verte de l'erbium fut visible en lumière réfléchie. Les solutions saturées de cette terre n'avaient pas les bandes d'absorption de l'holmium, du thulium, du dysprosium, mais celles du samarium et de l'erbium étaient visibles, toutefois elles étaient bien plus faibles que dans la solution primitive. Le spectre d'étincelles de cette solution fut aussi examiné et on trouva les lignes suivantes de l'ytterbium telles qu'elles ont été décrites par Thalen (1).

Angle	Longueur d'onde	Mesures de Thalen
10° 57′ 0″	6 220,9	6 221,0
9° 46′ 0″	5 555,6	5 555,5
9° 37′ 30″	5 475,7	5 476,0
9° 24′ 30″	5 353,5	5 352,0
9° 22′ 30″	5 334,8	5 334,0
9° 18′ 50″	5 300,3	5 300,0
8° 24′ 10″	4 785,7	4785,5
8° 17′ 40″	4 724,5	4725,0

Le spectre d'étincelles de l'*erbium* et du *samarium* était très faible, aucune des raies caractéristiques du *gadolinium* ne fut trouvée. Par conséquent le mélange était formé d'*ytterbium* et d'*erbium* avec du *samarium*, mais il n'y avait ni *thulium*, ni *holmium*, ni *dysprosium*, ni *yttrium*, ni *gadolinium*, ni *terbium*.

Pour montrer l'efficacité de cette méthode, on essaya presque toute la matière que l'on avait en main, elle fut divisée en deux parts : dans l'une, le poids atomique du métal était 117,37 et dans l'autre 107,15. Chacune de ces portions fut soigneusement purifiée en traitant la solution bouillante légèrement acide des chlorures avec de l'hydrogène sulfuré, puis précipitée avec de l'ammoniaque et lavée. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique dilué, on neutralisa et on précipita avec une solution d'acide oxalique en agitant constamment au moyen d'un courant d'air. Le précipité d'oxalate fut lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 % pour enlever le fer, puis avec de l'eau, séché, calciné et redissous dans l'acide chlorhydrique. Les poids atomiques donnés plus haut furent obtenus avec cette matière ainsi purifiée par précipitation nouvelle de la solution de chlorure par l'acide oxalique, les solutions étant bouillantes.

Voici comment l'on opéra pour la solution de $R^{III} = 117,37$. La solution des chlorures fut divisée et placée dans trois grands vases cylindriques, on l'étendit et on le précipita par l'ammoniaque. Les hydroxydes furent lavés, puis dissous complètement dans le carbonate d'ammonium saturé, puis on ajouta de l'acide acétique concentré jusqu'à ce qu'il se produisît un trouble, à chacun des trois vases on ajouta 1 000 centimètres cubes d'acide acétique dilué à 1/30 en petite quantité et en agitant par un courant d'air. Le précipité floconneux se rassemble et peut être facilement séparé de l'eau mère par décantation ; le reste de l'eau mère fut enlevé de cette première fraction par aspiration. En diluant, on précipitait les terres de la solution de carbonate d'ammonium, par conséquent on ne pouvait laver. Les eaux mères furent traitées par l'acide chlorhydrique concentré pour détruire le carbonate d'ammonium et dissoudre les hydroxydes, puis on précipita par l'ammoniaque, on redissout par l'acide chlorhydrique et on reprécipita par l'ammoniaque. Ces hydroxydes sont traités à nouveau par une solution saturée de carbonate d'ammonium. Cette fois la solution de carbonate fut placée dans deux vases cylindriques et l'excès de carbonate fut neutralisé par de l'acide acétique concentré et l'on ajouta doucement 700 centimètres cubes d'acide dilué, à chacun d'entre eux et en agitant constamment ; cela donna le fractionnement II. Les eaux mères furent enlevées, cette fois-ci, et traitées exactement comme précédemment. On réunit dans un seul vase et on ne traita plus que par 600 centimètres cubes d'acide dilué ; c'est le fractionnement III L'eau mère montrant encore des traces d'erbium dans le vert après sa transformation en solution chlorhydrique et concentration, on dilua, précipita par l'ammoniaque, dissout dans le carbonate et précipita cette fois, après neutralisation, par 30 centimètres cubes d'acide dilué. C'est ainsi que l'on a eu la fraction IV, fraction naturellement petite. L'eau mère provenant de ce traitement fut additionnée d'acide chlorhydrique, presque neutralisée par l'ammoniaque et précipitée par l'acide oxalique pour enlever le fer. Les oxalates furent lavés, séchés, calcinés et dissous dans l'acide chlorhydrique.

Cette solution concentrée à saturation donna trois bandes d'absorption ; la rouge et la verte de l'erbium et celle du samarium, placé entre le bleu et le vert : aucune d'entre elles n'étant très forte. Les poids atomiques des métaux de cette série furent :

---

(1) *Jour. de Phys.* (2), II, 37.

Matière première	I	II	III	IV	Eaux-mères insolubles
117,36	115,25	116,33	141,62	159,78	165,48

L'autre matière ($R^{III} = 107,15$) traitée de la même manière donna :

I	II	III	IV	Eaux-mères résiduelles
105,33	102,4	110,6	119,45	146,53

Il est curieux de noter que le poids atomique du métal des deux premiers des deux séries de fractionnement sont très voisins l'un de l'autre, tandis que ceux des autres fractionnements sont notablement différents. Dans la seconde série, la série passe par un minimum. Il y a deux raisons pour expliquer cette apparence de non séparation dans les deux fractionnements. L'une est que la plus grande portion des matières employées fut précipitée dans la première partie de ces deux fractionnements ; l'autre, et la plus importante de ces deux raisons, est que l'*erbium* ($R^{III} = 166$), le *terbium* ($R^{III} = 159$) et l'*yttrium* ($R^{III} = 89$) se sont distribués de telle manière, dans les première et seconde fractions (il y a plus de terbium dans la première et plus d'erbium dans la seconde), que le poids atomique du mélange des métaux est environ le même.

Le changement de couleur dans les oxydes calcinés de ces séries était très marqué. Dans la première la matière première était d'un jaune orangé foncé ; le I donna une terre beaucoup plus colorée, le II était chamois, le III rose et le IV blanc avec une teinte un peu rosée, quant à la terre de l'eau mère, elle était presque blanche. Dans la seconde série, la terre première de la solution primitive était d'un jaune orange plus foncé que dans la série précédente ; le I était plus foncé que le ton de l'oxyde de la solution primitive, le II plus clair, le III chamois et le IV de même ; l'eau mère donnait une terre blanche avec une teinte rose.

Ces changements de couleurs montrent un changement prononcé dans les différentes fractions. Le *terbium* se concentre très notablement dans les premières fractions ; il est vrai que la plus grande portion des terres fut placée dans la première fraction de ces deux séries, mais par un fractionnement rapide et systématique, l'*erbium* peut incontestablement être obtenu exempt de *terbium*.

Cette méthode semble alors offrir une méthode comparativement rapide de concentration du *terbium* et de l'*yttrium* à une extrémité des séries et de l'erbium et de l'ytterbium à l'autre extrémité. L'*holmium*, le *thulium* et le *dysprosium* se concentrent dans les fractions du milieu.

* * *

Les résultats obtenus jusqu'ici peuvent être ainsi résumés :

La méthode de Gibbs pour déterminer le poids équivalent [1] ne donne pas des résultats exacts, même quand les conditions dans lesquelles on se place pour les différentes séries de déterminations sont identiques.

Il y a une légère erreur dans la méthode des sulfates pour la détermination du poids équivalent, elle est due à la formation d'un peu d'acide sulfurique.

Des nombreuses méthodes de précipitation partielle que nous venons d'étudier, les suivantes semblent être les plus rapides : oxalate acide de potassium, triazoture de potassium, décomposition partielle par la fusion des azotates avec les azotates alcalins et électrolyse des solutions neutres. La magnésie calcinée occasionne un fractionnement de la matière mais l'on n'a pas de contrôle facile avec le spectroscope sur la marche de la séparation, comme l'a fait Muthmann dans son travail sur le didyme.

Une des meilleures méthodes de séparation de l'yttria des autres membres de ce groupe est celle du fractionnement par précipitation d'une solution neutre par le chromate de potassium. De l'yttria complètement pure peut être obtenue ainsi au moyen d'une série relativement courte de fractionnement.

Une séparation rapide exceptionnelle des terres de ce groupe est effectuée par le carbonate d'ammonium et l'acide acétique. Une séparation très rapide est obtenue au moyen d'une solution fractionnée des hydroxydes, dans une solution de carbonate d'ammonium saturé, et si cette solution est précipitée, en fractionnant par addition d'acide acétique, le résultat est des plus frappants. L'*ytterbium* est le dernier de ces corps précipité par ce procédé. L'erbium et le terbium se concentrent dans le premier fractionnement.

---

(1) Les auteurs semblent avoir employé indifféremment dans leur mémoire : *poids atomique* et poids *équivalent* (N. D. T.).

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

L'*Auracine G.* introduite dans le commerce par les *Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°* est une nouvelle matière colorante basique jaune, dont l'emploi est analogue à celui de l'auramine, mais dont elle se distingue cependant d'une manière avantageuse par quelques–unes de ses propriétés. L'Auracine G se prête très bien à la teinture du papier sur lequel on la fixe en présence d'alun.

Elle fournit sur coton mordancé au tannin et à l'antimoine, une nuance jaune verdâtre très claire qui est insensible à l'action de la chaleur et des acides ; la solidité à la lumière est faible. Elle donne aussi de fort bons résultats dans la teinture du cuir ; on peut l'employer en mélange avec la coriphosphine et la chrysoïdine et obtenir des nuances bien unies.

L'*Ecarlate Benzo solide* 5*BS* de la même maison est caractérisé par une remarquable solidité aux acides et à la lumière ; il se distingue de la marque 5 BS par une nuance plus brillante, par un plus fort reflet bleu et par une grande solubilité. On le recommande pour la teinture sur appareils.

Ce produit sera aussi utilisé avantageusement dans la teinture de la mi-soie, car il laisse la soie presque blanche. On teint sur bain additionné de sel de Glauber ou de sel marin et de carbonate de soude.

Le *Violet brillant de rhoduline R* est un nouveau violet basique, destiné à la teinture du coton mordancé au tannin. Les nuances que l'on obtient avec ce violet sont très pures ; on teint le coton en fils mordancé au tannin, sur bain additionné d'alun ; pour la dissolution il est bon d'ajouter un peu d'acide acétique. L'emploi principal de ce nouveau violet sera, du reste, l'impression.

L'*Alizarine-cœlestol R* en poudre, est un nouveau colorant de la série des couleurs acides d'alizarine, qui se distingue par une nuance bleu vif et égalise bien. Cette nouvelle matière colorante résiste très bien, d'après les fabricants, à la lumière et à la sueur et se recommande spécialement, seule ou en mélange, pour la teinture des étoffes de confection. On l'emploie sur bain additionné de 10 °/₀ de sel de Glauber et de 5 °/₀ d'acide sulfurique.

Le *Bleu-Benzo solide G* est recommandé pour sa grande solidité à la lumière ; on l'employera sur coton filé et sur coton en pièces spécialement pour la teinture des articles de confection et des meubles ; il présente aussi de l'intérêt pour la teinture de la mi-soie, car il teint le coton sensiblement plus fort que la soie.

L'*Indigo-Katigène R extra* complète la série du même nom et est destiné plus spécialement à la production des nuances marine et indigo foncé ; il fournit sur coton, lin et mi-lin un bleu clair tirant fortement sur le rouge, qui dans beaucoup de cas peut être rendu plus foncé en y ajoutant du noir-katigène ou du noir-bleu katigène. L'indigo-katigène R est un colorant au soufre que l'on emploie en teinture, en solution dans le sulfure de sodium et le carbonate de soude et en bain additionné de sel de Glauber.

Sous le nom de *Noir acide FL*, les *Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°* ont introduit un nouveau noir acide pour laine qui est très soluble et qui se distingue par sa propriété de bien pénétrer les tissus, ce qui le fait recommander spécialement pour la teinture des chapeaux et des articles difficiles à pénétrer. On teint avec ce noir par la méthode ordinaire, au bouillon pendant une heure, en bain additionné de

2 °/₀ d'acide sulfurique
10 » de sel de Glauber

Le *Noir solide Diazo* SD est destiné à la teinture du coton sur lequel il fournit des nuances grises. En le diazotant et développant avec le développateur H par la méthode habituelle, on obtient un *noir foncé* d'une grande intensité et d'une grande résistance à l'action de la lumière.

Cette marque est spécialement recommandée pour la teinture du coton lorsqu'il s'agit de préparer des articles solides au lavage, mais on peut aussi l'utiliser pour la production de nuances claires, gris solide, par exemple, sur laine.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1902, p. 255 et 582.

Le *Noir Cachemire* B. T et 6 B est un nouveau colorant acide destiné à teindre en nuance bois de campêche, les tissus de confection pour dames. La marque B fournit un noir bleu foncé, la marque T un noir foncé verdâtre et la marque 6B un bleu marine. Ces colorants égalisent bien ce qui permet de combiner les trois marques ensemble. On les emploie en bain additionné de 10 $^0/_0$ de sel de Glauber et 15 $^0/_0$ de préparation d'émétique, en faisant bouillir pendant une heure.

Le *Noir Pluton A extra* constitue une nouvelle marque de la série bien connue des Noirs Pluton.

Ce noir qui fournit des nuances avec un joli reflet bleu violet est destiné à la teinture du coton ainsi que du coton filé ou en pièces ; on peut aussi l'employer pour les tissus mélangés comme la mi-laine ou la mi-soie. On teint en bain additionné de

40 $^0/_0$ de sel de Glauber
2 » de carbonate de soude

Les *Rouges Amido-Naphtol G*, 2 *B* et 6 *B* sont trois nouveaux colorants fabriqués par les *Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning* et qui appartiennent au groupe des couleurs acides rouges égalisant bien ; ils fournissent des nuances pures et vives, possèdent un excellent pouvoir d'unisson et une bonne solidité à la lumière ; ils sont en outre remarquables par leur résistance envers le traitement subséquent au bichromate de potasse. Ils sont très solubles. On teint sur bain additionné de sulfate de soude et d'acide sulfurique ou de bisulfate de soude.

La nuance du *Rouge Amido-Naphtol* 6*B* paraît plus pure et plus rouge à la lumière artificielle ; ce colorant s'approprie spécialement à la teinture de nuances foncées, telles que : bleu marine, bordeaux, etc., tandis que pour des bruns, mode, fraise, etc., il vaut mieux appliquer avant tout les marques G et 2B.

Les fabricants recommandent les trois marques, eu égard à leurs propriétés, comme colorants rouges unissant bien, pour tous les genres de teintures sur pièces, que l'on fait en bain acide, puis pour la teinture des chapeaux, des filés pour tapis, des filés de fantaisie et de passementerie ; ils les recommandent enfin comme nuançeurs résistants au chrome en combinaison avec les couleurs d'Alizarine à l'acide et développées au chrome.

Le *Rose Azophore A* qui se présente sous la forme d'une poudre brun clair, très soluble à l'eau, que l'on doit conserver comme les autres couleurs Azophore dans des récipients bien clos et placés dans un endroit sec à l'abri de la chaleur et de la lumière directe, est destiné à la production de nuances rose-jaunâtre sur tissu préparé au β-naphtol.

Les *Rouges d'alizarine à l'acide G* et *B*, sont deux nouveaux produits appartenant à la classe des alizarines à l'acide.

On teint les « Rouges d'alizarine à l'acide » en bain additionné de 10 kilogrammes de sulfate de soude et 3 à 4 kilogrammes d'acide sulfurique (ou 10 kilogrammes de bisulfate de soude) ; on entre dans le bain chaud, on porte au bouillon qu'on maintient pendant une heure, puis on ajoute 3 kilogrammes de bichromate de potasse ou de soude et on développe la nuance en faisant bouillir une heure. Au lieu d'acide sulfurique ou de bisulfate de soude on peut également employer l'acide acétique, mais dans ce cas la solidité au foulon devient inférieure.

Les Rouges d'alizarine à l'acide peuvent être combinés avec tous les colorants par développement au chrome et être nuancés avec des couleurs à l'acide solides à l'acide chromique, en particulier avec les violets à l'acide solide A 2 R et R.

Les teintures obtenues avec les Rouges d'alizarine en bain additionné d'acide sulfurique, puis développées au bichromate de potasse sont irréprochables comme solidité au frottement ; la solidité aux alcalis est très bonne ; les deux marques et spécialement la marque B perdent un peu d'intensité par le foulonnage. Les Rouge d'alizarine virent très peu au séchage, à la presse et au calandrage. Ils supportent bien le décatissage sec, ils sont solides au soufre et suffisamment solides aux acides. Enfin la solidité de la marque G à la lumière est remarquable, elle correspond à celle du rouge d'alizarine sur mordant d'alumine.

Les *Farbwerke Höchst* ont précédemment mentionné que le *Bleu Mélanogène B* donne déjà à froid, naissance aux laques au moyen des sels de cadmium et de nickel. Les fabricants recommandent cette fixation à froid notamment là, où l'on tient à une grande douceur et souplesse du fil, c'est-à-dire pour les filés pour tricotages, coton en bourre, rubans de coton cardé, etc. Le sulfate de nickel appliqué seul, fournit une nuance bleu vert et on recommande de l'employer comme addition au sulfate de cadmium pour corser la teinture. Les nuances ainsi obtenues présentent une bonne solidité, aussi le Bleu Mélanogène peut il être recommandé comme substitut, des bleus diazotés et développés. Pour teindre 100 kilogrammes de filé on emploiera, par exemple 5 kilogrammes de Bleu Mélanogène et l'on traitera la teinture consécutivement à froid avec 1 kilogramme de sulfate de cadmium et 2 kilogrammes d'acide acétique à 30 $^0/_0$ ou 800 grammes de sulfate de cadmium, 200 grammes de sulfate de nickel et 2 kilogrammes d'acide acétique à 30 $^0/_0$.

Mentionnons encore un colorant pour papier l'*Orangé pour papier OO*. Il s'approprie tout particulièrement à la teinture de la pâte de papier, car l'eau du bain est à peine colorée même après teinture en nuances très corsées. La nuance de l'Orangé OO est plus rougeâtre que celle de l'Orangé 2, la solidité à la lumière est meilleure.

Les *Farbwerke Höchst* ont présenté à leur clientèle une collection d'échantillons teints avec le *Bleu d'alizarine à l'acide* et le *Noir d'alizarine à l'acide* sur pièces mordancées. Le procédé de teinture est le suivant.

La marchandise (100 kilogrammes) bien propre est mordancée pendant une heure et demie au bouillon avec 3 kilogrammes de bichromate de potasse et 2 kilogrammes d'acide oxalique, puis bien rincée. Pour la teinture, on garnit un bain froid avec les colorants nécessaires que l'on a préalablement dissous dans de l'eau bouillante ou que l'on fait, mieux encore, bouillir dans le bain même ; on ajoute 20 kilogrammes de sulfate de soude cristallisé et 2 kilogrammes d'acide sulfurique et on entre à 50-60° la marchandise mordancée. On manœuvre 10 minutes sans chauffer, puis on porte en une demi-heure au bouillon et on fait bouillir 1 heure et demie à 2 heures. Si après un bouillon d'une heure le bain n'est pas épuisé on y ajoutera encore 1 à 2 kilogrammes d'acide sulfurique. On obtient des nuances sensiblement plus vertes en ajoutant 1/2 à 1 kilogramme de fluorure de chrome.

Parmi les nombreux carnets d'échantillons, présentés à leur clientèle, par les *Farbwerke Höchst*, nous signalerons entr'autres aux spécialistes, un carnet renfermant des *tissus en couleurs produits à l'aide du Bleu Mélanogène B brev.*, dans lequel on voit comment, le bleu Mélanogène se comporte au lavage du tissu teint, lavage qui accentue la beauté et la pureté du blanc dans le tissu fini, sans porter le moindre préjudice à l'intensité du bleu. Un autre carnet nous montre une série de *vouleurs mode sur étoffe de coton* obtenues avec les divers colorants des « Farbwerke Höchst » et accompagnées du mode de teinture, tandis qu'un autre carnet nous fait voir d'autres *couleurs mode sur drap pour dames.*

Signalons encore une collection de *Noirs teints en un seul bain sur esquimau mi-laine* en utilisant le noir Dianile CB, le Noir amidonaphtol 4B, le vert de naphtaline V et le Jaune acide concentré ainsi qu'une jolie collection de *teintures non chromées, solides au porter, obtenues sur pièces en un seul bain,* avec le gris d'alizarine à l'acide G, l'Azo-carmin à l'acide B, la Flavazine L.

Le *Brun Anthracène au chrome D* de la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* est un produit pour laine qui, traité après teinture avec du bichromate de potasse, se distingue par une très grande solidité et aussi par un bon pouvoir égalisant. On le teint dans des barques en bois ou en cuivre, en bain additionné de 10 % de sulfate de soude et 3 % d'acide sulfurique, ou 7 % de bisulfate de soude ; on entre la laine à 50-60°, en porte au bouillon en 20-30 minutes, et on fait bouillir pendant une heure. Les bains ne s'épuisent pas entièrement ; on traite ensuite dans le même bain, avec les quantités prescrites de bichromate de potasse et on fait encore bouillir pendant 3/4 à 1 heure.

Le *Brun Anthracène au chrome D* est recommandé non seulement pour la production de nuances brunes, mais aussi pour nuancer, en mélange avec les colorants qui se teignent d'une façon analogue.

Le *Bleu AzO pour laine B* est un nouveau colorant ; il unit bien et fournit sur laine des nuances plus intenses que le cyanol, le Bleu Indigo, etc. ; il est destiné à la production de nuances bleu foncé, bleu marine, sur tissus de confection et sur laine filée. On l'emploie en bain bouillant, additionné de 15 % de bisulfate de soude ou de sulfate de soude et d'acide sulfurique. Ce colorant est très solide au frottement, au décatissage, au fer chaud et au soufre ; il est, au dire des fabricants, supérieur comme solidité à la lumière et au lavage à la plupart des colorants unissant facilement, employés pour bleu marine.

En outre la nuance du *Bleu Azo pour laine B* ne change pour ainsi dire pas à la lumière artificielle, tandis que celle des produits analogues du commerce prend un ton fortement rougeâtre.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a mis en vente, pour satisfaire au désir de sa clientèle, le *Bleu pur immédiat en poudre,* et remet à cette occasion une brochure contenant la description détaillée du mode d'emploi de ce colorant.

Comme supplément à son ouvrage : *Les couleurs diamines*, elle a fait paraître une carte d'échantillons renfermant les nuances noires que l'on peut obtenir sur coton avec les *Oxydiaminogènes OB et OT*, ainsi que les détails nécessaires sur cette teinture et sur les propriétés des nuances.

Signalons encore une carte d'échantillons de flanelle de coton, teints aux couleurs diamines et immédiates, contenant une collection de nouveaux articles courants dans la fabrication des blouses et chemises.

Enfin une collection d'échantillons de *teintes solides au foulon, sur laine renaissance* (laine

pure et mi-laine) est aussi présentée à sa clientèle par la Manufacture Lyonnaise, avec les indications nécessaires.

Plus récemment encore cette maison a publié une brochure ayant pour titre : *La Teinture du Cuir*, avec les colorants de la Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, dans laquelle on trouve les indications détaillées sur la teinture du cuir tanné à l'écorce et au sumac, du cuir chromé, du cuir glacé, du cuir chamoisé, du cuir transparent et des tannages combinés. Cette brochure, ornée d'un grand nombre d'échantillons sur cuir, présente un grand intérêt pour les spécialistes auxquels nous la signalons tout particulièrement.

Les fabriques de couleurs d'aniline et d'extraits ci-devant Jean Rod-Geigy, à Bâle, ont introduit dans le commerce, sous les noms d'*Eriorubine G et 2 R*, et d'*Eriocarmin R*, trois nouveaux rouges pour laine qui égalisent très bien et sont recommandés par ce fait pour la teinture de la laine en pièce ; ces rouges sont en outre solides à la lumière, au frottement, à la transpiration et aux alcalis. On les emploie en bain additionné de 10 % de sulfate de soude et 3 à 5 % d'acide sulfurique.

Le *Vert Eclipse G* des mêmes fabricants est un nouveau colorant au soufre, qui fournit sur coton une nuance verte assez vive et assez pure ; on peut l'employer non seulement comme vert, mais aussi pour produire en mélanges avec d'autres couleurs Eclipse, de belles nuances mode. Il se dissout facilement dans le sulfure de sodium. On l'emploie de la manière suivante pour la teinture, de 50 kilogrammes, par exemple, de coton en écheveaux, à 5 %.

On dissout : 2,5 kil. vert éclipse G. dans une solution de
1,25 sulfure de sodium cristallisé
2,50 sel de soude solide
32 à 40 sulfate de soude, pour 800 à 1 000 litres d'eau

On teint une heure au bouillon, on essore, on tord, puis on étend une demi-heure à l'air et on rince vigoureusement. Les teintures qu'on lave de suite, au sortir du bain sans les étendre à l'air, deviennent un peu plus ternes.

La solidité à la lumière, aux acides et aux alcalis est déjà bonne en teinture directe ; les nuances résistent en outre au savon bouillant, et le vert est si solide qu'il peut servir pour les articles reteints.

Enfin sous le nom de *Bleu Eclipse B* et *Bleu Eclipse R*, la même maison a introduit deux nouveaux colorants au soufre, dont la nuance pure est douée d'un beau reflet nourri et vif. Pour teindre le coton en écheveaux, on dissout en présence de sulfure de sodium et de carbonate de soude avec de l'eau chaude, et en se servant d'une cuve en bois ou d'un vase émaillé, car le cuivre doit être évité.

La teinture en bleu uni se fait à froid ; pour 50 kilogrammes de marchandise le bain doit contenir environ :

1 000 litres d'eau
2,5 kil. de sel de soude
5 à 15 de bleu éclipse
1,25 à 3,75 de sulfure de sodium
20 à 40 de sulfate de soude

En continuant la teinture dans le vieux bain, on y ajoute pour la même quantité de coton 3/5 de colorant de la quantité employée pour le premier bain.

1/4 % de sulfure de sodium
3 » de sel de soude
10 » de sulfate de soude

On entre dans le bain de teinture à froid, puis on donne aux écheveaux 5 lisses, et de 5 en 5 minutes de nouveau 1 lisse ; la durée de l'opération est 1 heure. Après teinture on passe les écheveaux dans un bain additionné de bichromate de potasse et d'acide acétique, ou bien on les expose à l'air, après quoi on les lave à froid et on savonne en bain bouillant.

Un lavage direct en sortant du bain n'est pas à recommander, car on obtiendrait ainsi un bleu clair, pâle et non développé.

La nuance obtenue dépend de la quantité de sulfure de sodium qui a été ajoutée au bain ; une plus forte addition de sulfure de sodium donne une nuance plus verdâtre ; moins de sulfure une nuance plus rougeâtre.

Les Bleus Eclipse peuvent être employés en mélange avec d'autres couleurs Eclipse pour obtenir des nuances modes d'une grande solidité ; on peut aussi les remonter avec d'autres colorants, en particulier avec le bleu méthylène et l'indoïne.

Enfin on peut aussi utiliser les Bleus Eclipse pour la teinture du coton en bourre et du coton en pièce.

L'*Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation*, à Berlin, fabrique un nouveau colorant acide, pour la teinture de la laine et de la soie, l'*azorubine* SG, qui est un complément des autres marques d'azorubine. Ce produit fournit une nuance vive, un peu plus jaune que les anciennes marques, et d'une bonne solidité à la lumière.

Le *Bleu pour laine G* extra, complète la série des bleus pour laine de la même maison, et se recommande spécialement pour la teinture de la mi-laine. Il ne se fixe pas sur coton et fournit sur laine une nuance vive, bleu-verdâtre. On l'emploie sur bain bouillant additionné de 10 à 20 % de sel de Glauber.

Le *Bleu au soufre L*, se rapproche, par ses propriétés tinctoriales, du Noir au soufre et s'emploie en teinture de la même manière. Il teint en teinture directe en un gris peu stable qui est très facilement oxydé déjà par l'air humide pour fournir un bleu. On développe cette nuance en traitant le coton teint pendant une heure dans un bain bouillant renfermant 5 % de savon et 5 % de carbonate de soude, après avoir éliminé par un passage à 50° en bain additionné de 5 % de bisulfite de soude les dernières traces de sulfure de sodium. Cette méthode se prête bien pour les nuances claires ou moyennes, mais pour les nuances foncées il est nécessaire de faire subir à la teinture un traitement au bichromate de potasse et de sulfate de cuivre.

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Rouge métanile 3B	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°	Poudre rouge	Peu soluble rouge	Précipité brun	Précipité brun	Précipité	Violet
Alizarine irisol R en poudre	»	Bleue	Bleue	Pas de changement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Bleue
Vert solide aux alcalis B	»	Verte	Verte	Jaune	Vert, puis se décolore	Verte	Jaune
Noir sulfone Cyanine B	»	Noir-brun	Violet-rouge	Verte, puis précipite	Bleuit très légèrement puis précipite	Pas de changement	Violet-bleu
Noir cachemire B	»	Noire	Violette avec reflet bleu	Rougit	Pas de changement	Pas de changement	Violet-rouge
Azorubine SG	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Bronzée	Rouge	Pas de changement	Rouge violet foncé	Pas de changement	Bleu-violet
Bleu laine G extra	»	»	Bleue	Verte	Rougit et précipite	Pas de changement	Rouge-brun
Bleu au soufre L extra	»	Noire	Insoluble, soluble dans $Na^2S+Na^2CO^3$	»	»	»	Dégagement de H^2S
Brun-Anthracène au chrome D	Manufacture lyonnaise de matières colorantes	Brune	Brun jaune	Foncée	Pas de changement	Pas de changement	Brune
Bleu immédiat pur en poudre	»	Bleue	Bleue	Violette	Pas de changement	Pas de changement	Violet-bleu
Oxydiaminogène OT	»	Noire	Violet-bleu	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Bleue
OB	»	»	»	Bleuit et précipite	Bleuit	Pas de changement	»
Bleu azo B pour laine	»	Bleue	Bleue	Jaune	Violet-rouge	Violet-rouge	Violet-rouge

ACTION DE L'ACIDE CHROMIQUE SUR LE PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Par **M. A. Bach.**

En vue d'obtenir des données plus précises sur le mécanisme de l'action des agents oxydants sur le peroxyde d'hydrogène, j'ai cherché à étudier de plus près, au point de vue quantitatif, la manière dont l'acide chromique se comporte avec le peroxyde d'hydrogène. Dans cette note, je me propose de relater brièvement les résultats obtenus.

L'acide chromique se comporte avec le peroxyde d'hydrogène différemment, suivant que la réaction a lieu en l'absence ou en présence d'un acide. Dans le premier cas, l'acide chromique peut décomposer — avec formation intermédiaire d'un produit brun rouge (1) — des quantités illimitées de peroxyde d'hydrogène, sans se réduire lui-même. Dans le second cas, la réaction se passe de telle sorte, qu'après formation du produit bleu instable et connu depuis longtemps, il y a en définitive, réduction simultanée de l'acide chromique et du peroxyde d'hydrogène avec dégagement d'oxygène et formation d'un sel d'oxyde de chrome.

Action de l'acide chromique sur le peroxyde d'hydrogène en l'absence d'acide

Lorsqu'on fait agir l'acide chromique pur sur le peroxyde d'hydrogène pur et exempt d'acide, le mélange prend une coloration brun rouge qui disparaît peu à peu avec dégagement d'oxygène pour faire place à la coloration primitive de l'acide chromique.

Les expériences quantitatives ont été effectuées comme il suit :

En décomposant une quantité exactement pesée de bichromate de potasse chimiquement pur par la quantité exactement nécessaire d'acide sulfurique décinormal, j'ai obtenu une solution d'acide chromique contenant 19,2 gr. d'oxygène disponible dans 10 centimètres cubes. A l'aide de cette solution chromique, j'ai déterminé le titre exact d'une solution d'hyposulfite de soude, laquelle a servi à son tour à établir le titre d'une solution d'iode. D'autre part, j'ai préparé une solution de peroxyde d'hydrogène chimiquement pur, contenant 5 milligrammes d'oxygène actif au centimètre cube. Après avoir introduit dans le vase à décomposition de l'appareil décrit antérieurement des quantités variables, mais exactement mesurées. de la solution de peroxyde, on y a fait arriver au moyen de la burette 10 centimètres cubes de la solution chromique et on a agité le vase, jusqu'à ce qu'il n'y eut plus dégagement de gaz. Le volume de l'oxygène dégagé noté, on a transvasé, au moyen de 150 centimètres cubes d'eau, dans un verre à pied, le liquide résultant de la réaction et l'on y a dosé iodométriquement l'acide chromique restant.

De cette manière, les résultats suivants ont été obtenus :

Oxygène disponible dans la solution chromique	Oxygène actif dans la solution peroxydée	Oxygène dégagé	Oxygène disponible dans le liquide résultant de la réaction
19,2 milligrammes	5,0 milligrammes	4,62 milligrammes	18,81 milligrammes
19,2 »	10,0 »	9,20 »	18,40 »
19,2 »	15,0 »	14,17 »	18,63 »
19,2 »	20,0 »	19,46 »	18,76 »

Il résulte de ces nombres que, dans l'action de l'acide chromique sur le peroxyde d'hydrogène en l'absence d'acide, il se dégage une quantité d'oxygène qui correspond exactement à la teneur en oxygène actif du peroxyde employé.

Action de l'acide chromique sur le peroxyde d'hydrogène en présence d'acides

Baumann (2) a proposé pour le dosage de l'acide chromique une méthode gazométrique qui reposait sur l'observation que, dans l'action de l'acide chromique sur le peroxyde d'hydrogène en présence d'acide sulfurique, il y a dégagement de 4 atomes d'oxygène pour chaque mo-

(1) La formation de ce produit intermédiaire avait déjà été observée par M. Berthelot (*Compt. rend.*, t. CVIII p. 477).

(2) *Zeitschr. f. angew. Ch.*, 1891, p. 135.

lécule d'acide chromique réduite. D'après Marchlewski [1], cette observation n'est pas tout à fait exacte, étant donné que, dans cette réaction, il se dégage toujours un peu moins d'oxygène que ne le prévoit la méthode de Baumann. Mes expériences personnelles ont confirmé l'assertion de Marchlewski et démontré que, pour chaque molécule d'acide chromique réduite, il y avait mise en liberté de 3 atomes et 1/2 d'oxygène.

Les expériences ont été effectuées avec les mêmes solutions et dans les mêmes conditions que ci-dessus, avec cette différence que 5 centimètres cubes d'acide sulfurique normal ont été versés dans le vase à décomposition, en même temps que la solution de peroxyde d'hydrogène. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Oxygène disponible dans la solution chromique	Oxygène actif dans la solution de peroxyde	Oxygène dégagé	Oxygène chromique entré en réaction		Rapport $CrO^3 : H^2O^2$
			gazométriquement	iodométriquement	
milligrammes	milligrammes	milligrammes	milligrammes	milligrammes	
19,2	5,0	8,56	3,56	3,70	1 : 2,10
19,2	10,0	16,66	6,66	6,84	1 : 2,25
19,2	15,0	25,98	10,98	10,98	1 : 2,09
19,2	20.0	34,34	14,34	14,34	1 : 2,08
19,2	25,0	43,34	18,34	18,34	1 : 2,04
19,2	30,0	44,88	19,20 milligrammes (excès de peroxyde)		1 : 2,00

L'oxygène chromique entré en réaction a été déterminé, d'une part, par différence entre l'oxygène dégagé et l'oxygène actif contenu dans le peroxyde, d'autre part, par voie iodométrique, comme il a été indiqué plus haut. Dès que la quantité de peroxyde d'hydrogène employée a dépassé celle qui correspond au rapport $CrO^3 : H^2O^2 = 1 : 2$, la présence de peroxyde en excès a pu être décelée dans le produit de la réaction au moyen de permanganate de potasse. Dans ce dernier cas, l'oxygène peroxyde entré en réaction a été déterminé par différence entre l'oxygène dégagé et l'oxygène chromique mis en œuvre.

On voit par ce tableau que, dans l'action de l'acide chromique sur le peroxyde d'hydrogène en présence d'acide sulfurique, il y a réduction simultanée des deux substances avec mise en liberté d'oxygène.

Pour chaque molécule d'acide chromique, il entre en réaction 2 molécules de peroxyde d'hydrogène. La réaction doit donc être représentée par l'équation suivante :

$$4\,CrO^3 + 8\,H^2O^2 + 6\,H^2SO^4 = 2\,[Cr^2(SO^4)] + 7\,O^2 + 14\,H^2O.$$

Il est facile de montrer le côté quantitatif de la réaction entre l'acide chromique et le peroxyde d'hydrogène par la simple expérience gazométrique suivante :

On décompose par le permanganate en solution acide une quantité déterminée d'une solution quelconque de peroxyde d'hydrogène et on mesure l'oxygène dégagé. Si l'on traite maintenant mêmes quantités de la solution de peroxyde par l'acide chromique en excès, une fois en l'absence d'acide, une autre fois en présence d'acide sulfurique, l'on obtiendra, dans le premier cas, exactement la moitié, dans le second cas les 7/8 de la quantité d'oxygène dégagé par le peroxyde sous l'action du permanganate. D'après la différence, il est facile de calculer le rapport $CrO^3 : H^2O^2$.

Exemple. — 5 c. c.	d'une solution de peroxyde d'hydrogène ont dégagé avec le permanganate	36,8 c. c. O
5 »	de la même solution ont fourni avec CrO^3 en présence d'acide sulfurique.	31,4
5 »	» » en l'absence d'acide	18,2
	Oxygène chromique entré en réaction	13,2

Rapport $CrO^3 : H^2O^2 = (13,2 \times 2) : (18,2 \times 3) = 1 : 2,09$.

Considérations théoriques

La manière dont l'acide chromique se comporte avec le peroxyde d'hydrogène fournit des points de repère très importants pour s'orienter dans les hypothèses relatives au mécanisme de l'action des oxydants sur le peroxyde d'hydrogène. Je ne parlerai ici que de l'hypothèse de Traube et de celle de M. Berthelot.

On sait que, d'après Traube, l'hydrogène et l'oxygène seraient faiblement combinés dans le

(1) *Zeitschr. f. ang. Ch.* 1891, p. 392.

peroxyde d'hydrogène. Par conséquent, lorsqu'on fait agir les oxydants sur celui-ci, son hydrogène est brûlé pour former de l'eau, et son oxygène se dégage intégralement à l'état libre.

Dans le sens de cette hypothèse, dans l'action de l'acide chromique sur le peroxyde d'hydrogène, le premier devrait être réduit à l'état d'oxyde chromique et le dernier devrait dégager à l'état libre la totalité de son oxygène. Or, nous avons vu qu'en l'absence d'acide sulfurique, l'acide chromique n'est pas réduit du tout et que le peroxyde ne dégage que la moitié de son oxygène, c'est-à-dire seulement son oxygène *actif*.

En présence d'acide sulfurique, il y a bien réduction de l'acide chromique. Mais la quantité réduite de cet acide est inférieure à celle qui serait nécessaire pour l'oxydation de l'hydrogène du peroxyde d'hydrogène décomposé. D'après l'hypothèse de Traube, la réaction entre l'acide chromique et le péroxyde d'hydrogène en présence d'acide sulfurique devrait s'effectuer dans le sens de l'équation :

$$2\,CrO^3 + 3\,H^2O^2 + 3\,H^2SO^4 = Cr^2(SO^4)^3 + 3\,O^2 + 6\,H^2O.$$

Mais nous avons vu qu'elle correspond à l'équation :

$$4\,CrO^3 + 8\,H^2O^2 + 6\,H^2SO^4 = 2\,[Cr^2(SO^4)]^3 + 7\,O^2 + 14\,H^2O.$$

Il est donc réduit *moins* d'acide chromique et il se dégage *plus* d'oxygène que ne comporte l'hypothèse de Traube. Les faits qui viennent d'être exposés semblent par conséquent infirmer complètement cette hypothèse.

L'hypothèse de M. Berthelot n'est cependant pas non plus compatible avec ces faits. Si l'on veut expliquer la réduction de l'acide chromique en présence d'acides par la formation intermédiaire d'un trioxyde d'hydrogène, on est obligé d'admettre que sur les 8 molécules de peroxyde d'hydrogène qui entrent en réaction, 6 s'unissent aux 6 atomes d'oxygène disponible de l'acide chromique pour former le trioxyde d'hydrogène hypothétique, alors que les 2 molécules restantes de peroxyde se réduisent d'une autre manière quelconque, ce qui me paraît peu probable.

La formation indiscutable d'un dérivé suroxygéné du chrome dans l'action de l'acide chromique sur le peroxyde d'hydrogène permet, à mon avis, d'expliquer d'une manière beaucoup plus simple, la décomposition du peroxyde par les oxydes métalliques plus ou moins riches en oxygène. On peut en effet admettre qu'il se forme en premier lieu, comme produit intermédiaire, un dérivé suroxygéné, non pas de l'hydrogène, mais du métal employé.

Dans quelque cas (U, V, Ti, Mo, W, Nb, Ta), ce produit intermédiaire est relativement stable et se laisse isoler ; dans d'autres cas (Cr), il est peu stable, mais sa coloration caractéristique met sa formation en dehors de toute contestation possible ; dans d'autres cas encore (Ag, Hg, Pt, Pb, Mn), la formation du produit intermédiaire ne se traduit par aucun signe extérieur.

La formation de cette sorte de produits suroxygénés semblent jouer dans la décomposition dite catalytique du peroxyde d'hydrogène le même rôle que dans la décomposition suivant une équation définie.

On peut s'expliquer ces processus de la manière suivante :

Dans les deux cas, il se forme le même produit intermédiaire par addition de peroxyde d'hydrogène au composé oxygéné métallique employé.

En l'absence d'acides, le produit suroxygéné intermédiaire se décompose de telle sorte, qu'il perd l'oxygène emprunté au peroxyde d'hydrogène et régénère l'oxyde métallique initial. En présence d'acides, le produit intermédiaire subit une décomposition plus profonde avec dégagement d'oxygène et formation d'un sel. Si l'oxyde employé renferme de l'oxygène « disponible », c'est-à-dire en excès sur l'oxyde susceptible de former un sel au maximum (MnO^2, PbO^2, MnO^4H, CrO^3), cet oxygène se dégage en même temps que celui provenant du peroxyde hydrogène, ce qui nous donne l'illusion de la réduction simultanée de l'oxydant métallique et du peroxyde d'hydrogène. En réalité, il n'y a que décomposition plus ou moins spontanée du produit suroxygéné, formé par fixation du peroxyde d'hydrogène sur l'oxyde métallique mis en réaction.

En résumé, il n'y a absolument aucune raison d'admettre l'existence d'hydrogène oxydable dans la molécule de peroxyde d'hydrogène, comme le veut l'hypothèse de Traube. Une autre conclusion qui peut être tirée des expériences exposées plus haut, c'est qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre la décomposition catalytique et la décomposition suivant une équation définie du peroxyde d'hydrogène.

ÉLECTROCHIMIE

L'électrolyse des chlorures alcalins au moyen d'anodes de charbon.

Par **M. L. Sproesser.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, **1901**, p. 971.)

La fabrication d'anodes de charbon de bonne qualité est d'une importance considérable pour l'électrolyse industrielle des chlorures alcalins. En principe, cette fabrication est restée basée sur les indications jadis données par Bunsen (1); outre quelques usines électrolytiques, elle est pratiquée par des maisons spéciales (2). Or, les qualités que doit présenter une électrode pour être utilisable dans l'électrolyse des chlorures alcalins, sont jugées très diversement par les divers auteurs (3). Cela provient, en grande partie, de ce qu'ils n avaient pas jusqu'ici à leur disposition un nombre d'expériences suffisamment considérable.

C'est pour cela qu'en 1900, la section technique de l'Ecole de Dresde a institué un prix pour un procédé permettant de déterminer la valeur des anodes de charbon au point de vue de leur emploi dans l'électrolyse des chlorures alcalins C'est pour répondre à cette question que nous avons entrepris les expériences consignées dans ce mémoire.

Je me suis d'abord proposé d'examiner comment se comportaient, dans des conditions aussi voisines que possible des conditions industrielles, un grand nombre de charbons de toutes espèces, lorsqu'on les emploie comme anodes dans l'électrolyse des chlorures alcalins. Les recherches effectuées jusqu'ici permettent à peine de se rendre un compte exact de ce que c'est que l'électrolyse avec anodes de charbon. Dans ses recherches, Zellner a bien employé beaucoup de sortes d'électrodes, mais il a étudié surtout des électrolytes autres que les chlorures alcalins et on ne peut, sans autre étude, appliquer aux chlorures alcalins des expériences effectuées sur l'acide sulfurique, par exemple. Les recherches de Winteler n'ont porté que sur une espèce de charbon, une anode en charbon artificiel. Förster et Jorre ont montré que les résultats de Winteler peuvent être considérés comme une chloruration de l'anode :

$$C^mH^n + Cl^2 = C^mH^{n-1}Cl + HCl;$$

mais que ce n'est pas le cas lorsqu'on emploie une anode en charbon de cornue, c'est alors plutôt une répétition de ce qui se passe dans avec une anode de platine. En comparant ces deux résultats, on était en droit de se demander lequel on devait appliquer aux charbons employés dans l'industrie ; quelle importance, en d'autres termes, il fallait attribuer à la chloruration.

Mes recherches sont une extension de celles de Förster et Jorre sur l'électrolyse des chlorures alcalins avec anodes de charbon. J'ai tout d'abord étudié les charbons au point de vue général, puis j'ai examiné la façon dont ils se comportent lorsqu'on les emploie comme anodes pour électrolyser une solution de chlorure alcalin.

I. — Recherches comparatives sur divers charbons

1. — *Propriétés générales des charbons employés.*

Les charbons que nous avons employés étaient des charbons de cornue et des anodes artificielles. Pour me servir d'un mode de désignation souvent usité, j'appellerai les premiers charbons naturels et les seconds charbons artificiels.

Je tiens à remercier ici particulièrement, pour l'obligeance avec laquelle ils m'ont fourni des matériaux d'étude, M. Lessing à Nuremberg, M. Œttel à Radebeul, les maisons Winckel et Fisching à Dresde, Le Carbone à Paris et l'Elektrochemische Werke à Ammendorf.

J'ai étudié les charbons suivants :

a) N. K. I. — Charbon naturel gris, dense (4) ;

b) N. K. II. — Charbon naturel gris de plomb, brillant, à structure lamellaire, renfermant des cavités atteignant plusieurs millimètres de diamètre (5) ;

c) N. K. III. — Charbon naturel de même aspect que le précédent, mais absolument compact (3).

Ces charbons étaient relativement légers et moins durs que la plupart des charbons artificiels.

Les charbons artificiels sont en général noirs, quelques-uns d'un noir gris. La cassure est tantôt nette, tantôt conchoïdale ou schisteuse. Leur dureté est très variable ; quelques-uns peuvent à grand'peine être sciés.

d) K. K. I;

e) K. K. II ;

f) K. K. III. — Fragments tendres d'une grosse électrode, telle que celles qu'on obtient en bloc pesant 200 kilogrammes (10) ;

g) K. K. IV. — Charbon dur de Lessing à Nuremberg ; on remarque à l'intérieur des petites fentes (9) ;

h) K. K. V. — Charbon « couronne » de Conradty à Nuremberg, tendre, à structure finement grenue (7) ;

i) K. K. VI. — Extrêmement dur et difficile à travailler (8) ;

k) K. K. VII. — Charbon des électrolyseurs Haas et Œttel (6) ;

l) Graphite obtenu par voie électrique de Le Carbone à Paris, très tendre, se polissant par frottement (2).

(1) Pogg. — *Ann.*, **54**, 419, **55**, 265. — (2) V. Zellner. — *Zeits. für Elect.*, VII, 717 ; Weightmann. — *Monit. Sc.*, 1900, **14**, 256. — (3) Cf. Zellner. — *Zeits. für Elect.*, V, 450 ; Winteler. — *Ibid.*, V, 10, VI, 537.

Les chiffres placés entre parenthèse après les divers charbons sont ceux par lesquels ils sont désignés dans l'extrait publié par M. Förster (¹).

a) *Calcination et détermination des cendres.* — On a tout d'abord déterminé la teneur en cendres des charbons et, par calcination, la proportion de matières volatiles qu'ils renferment. Car ce sont ces produits, surtout, qui peuvent être chlorés au cours de l'électrolyse.

On pesait environ 1 gramme de charbon pulvérisé et séché dans le dessiccateur. Pour déterminer les portions volatiles, on plaçait ce carbone dans un creuset de platine fermé et on le chauffait durant 2 minutes sur un bec Bunsen ouvert en plein. Après refroidissement, on repesait le creuset, puis on calcinait suivant le mode ordinaire.

La méthode employée ne permet pas de déterminer à plus de 1 ou 2 % près les portions volatiles. Il se peut qu'on brûle un peu de charbon ; il se peut aussi qu'on chasse un peu d'eau ; on a montré, en effet, que les charbons amorphes retiennent de l'eau et ne la cèdent qu'à une température élevée. Mais pour l'échantillon K. K. I. par exemple, où l'on trouve une perte de 5,7 %, on doit conclure à la présence de matières volatiles, d'hydrocarbures servant d'agglomérant lors de la fabrication.

La teneur en cendres est très variable. Conformément à leur mode de formation à partir des hydrocarbures décomposés contre les parois brûlantes des cornues, les charbons naturels renferment moins de cendres que les charbons artificiels. Les charbons artificiels I et IV renferment beaucoup de cendres (6 %).

Tandis que la calcination de tous les autres charbons s'effectuait en quelques heures dans le creuset de platine, ce ne fut pas le cas pour le graphite. On n'a pu le brûler que dans un fourneau oxydant de Hempel. Les cendres étaient fondues en partie, probablement à cause de la température élevée à laquelle elles avaient été portées.

La cendre des charbons est, en général, une poudre meuble, jaune ou brune, suivant sa teneur en fer.

Les cendres renferment toujours Fe^2O^3, Al^2O^3 et SiO^2. L'échantillon K. K. I renfermait, en outre, une proportion de $Mn O^4$; l'échantillon K. K. VI contenait du soufre ; en outre, réduit en poudre, il présentait des propriétés magnétiques, il renfermait donc du fer libre On ne trouve pas, ou seulement des traces, de métaux alcalino-terreux, ce qui détruit l'hypothèse de Winteler que la décomposition des carbures alcalino-terreux pouvait contribuer à l'attaque des anodes de charbon.

TABLEAU I

Désignation des charbons	N. K. I	N. K. II	N. K. III	K. K. I	K. K. II	K. K. III	K. K. IV	K. K. V	K. K. VI	K. K. VII	Graphite
Perte à la distillation.	0,6 %	0,6 %	0,4 %	5,7 %	1,6 %	1,6 %	0,7 %	0,6 %	1,6 %	—	—
Cendres.	2,3 »	0,8 »	0,4 »	5,9 »	3,6 »	4,2 »	1,1 »	2,3 »	6,1 »	1,8 %	3,0 %

b) *Porosité.* — Presque tous ceux qui se sont occupés de la question sont tombés d'accord sur l'importance que présente la porosité pour ce qui concerne la résistance des charbons utilisés pour l'électrolyse en solution aqueuse. Nous avons donc effectué cette détermination avec le plus grand soin. D'après Zellner, le volume des pores par rapport au volume total est égal à $\frac{100(a - b)}{a}$ % si a représente la densité vraie et b la densité apparente du charbon.

Nous avons mesuré la densité vraie au moyen de la balance de Mohr, par immersion dans un mélange de chloroforme et de bromoforme. On faisait tout d'abord bouillir une assez grande quantité de charbon, pulvérisé à la grosseur de grains de mil, avec un peu de ce mélange. Après refroidissement, on plaçait le tout dans un petit cylindre et l'on ajoutait l'un ou l'autre des liquides jusqu'à amener le mélange à la densité du charbon. On prenait ensuite la densité du liquide avec la balance de Mohr.

Pour déterminer la densité apparente, on pesait un assez gros morceau de charbon et l'on mesurait le volume d'eau qu'il déplaçait.

La densité vraie des divers charbons est assez constante. Mes résultats ne concordent pas avec ceux de Zellner, qui a observé des densités vraies variant entre 1,55 et 1,81. Pour le carbone de Conradty, Zellner trouve 1,55 alors que j'ai obtenu 1,94. L'examen d'un autre échantillon et la vérification de la balance de Mohr ne m'ont pas fait changer mon résultat.

La densité apparente des charbons est beaucoup plus variable. Les charbons de cornue (1,71-1,36) ont, en moyenne, une densité plus élevée que les charbons artificiels. Ceux-ci ont des densités assez voisines (1,46-1,53) sauf l'échantillon K. K I (1,64). Des morceaux différents du même charbon présentent souvent des densités apparentes différentes. Les valeurs consignées dans le tableau II sont des moyennes de plusieurs déterminations. C'est l'échantillon K. K. I qui a présenté les plus fortes différences. Quatre morceaux différents ont donné : 1,43 ; 1,72 ; 1,71 ; 1,63. Par contre, trois morceaux de charbon de Conradty ont donné : 1,56 ; 1,52 ; 1,51. Winteler a trouvé 1,79 pour le graphite de cornue, ce qui concorde avec mes résultats. Pour un charbon de Lessing, il donne 1,11, mais ce chiffre a été corrigé par Lessing lui-même ; il indique 1,45 à 1,48, ce qui concorde avec mes déterminations.

La porosité des charbons est notable ; elle varie entre 11 et 28 %. Il faut remarquer que les pores des charbons naturels sont isolées les unes des autres, tandis que les charbons artificiels présentent plutôt des canaux.

(1) *Moniteur scientifique*, 1902, p. 41.

TABLEAU II

Désignation des charbons	N. K. I	N. K. II	N. K. III	K. K. I	K. K. II	K. K. III	K. K. IV	K. K. V	K. K. VI	K. K. VII	Graphite
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Densité vraie . . .	2,07	2,10	2,09	2,01	1,96	2,03	1,98	1,94	—	1,93	1,71-1,93
Densité apparente. .	1,81	1,71	1,86	1,64	1,49	1,47	1,53	1,53	1,46	1,50	1,47
Porosité moyenne. .	12,6	18,3	11,2	18,4	23,9	27,8	22,5	21,1	—	22,2	23,2

c) *Détermination des chaleurs de combustion.* — La teneur des charbons en hydrocarbures susceptibles d'être chlorés pouvant avoir une influence sur leur chaleur de combustion, j'ai étudié quelques-uns d'entre eux avec la bombe calorimétrique d'après la méthode de Hempel. Comme on ne peut les enflammer directement, ni les comprimer en pastilles, il faut les mélanger, au préalable, avec 1 à 2 parties de sucre de canne.

En comparant les chiffres obtenus, on voit qu'ils sont très voisins, sauf pour l'échantillon K. K. I. C'est aussi cet échantillon qui est caractérisé par une assez forte perte à la distillation et une teneur élevée en cendres ; sa densité apparente est nettement divergente de celle des autres charbons artificiels. En concordance avec sa teneur en cendres, sa chaleur de combustion est plus faible ; mais cela peut aussi provenir des composants volatils.

En tous cas, cette méthode ne permet pas de différencier les charbons, aussi ne l'ai-je pas poussée plus loin.

TABLEAU III

Désignation des charbons	N. K. I	N. K. II	K. K. I	K. K. II	K. K. V
Première détermination	7 642 cal.	7 638 cal.	6 898 cal.	7 590 cal.	7 704 cal.
Deuxième détermination	7 564 »	7 605 »	7 118 »	7 592 »	7 708 »
Moyenne.	7 643 »	7 622 »	7 008 »	7 591 »	7 706 »

2. — *Manière dont se comportent les divers charbons dans l'électrolyse des chlorures sans diaphragme. Méthode expérimentale.*

On a employé pour ces essais, qui se rapprochent de ceux effectués par Müller [1] avec des anodes de platine, des plaques de charbon de 4,5 × 7 centimètres, épaisses de 1 centimètre environ. A la partie supérieure était fixée une lame de plusieurs centimètres de long servant à l'amenée du courant. Pour les charbons K. K. III et K. K. IV, on a employé une méthode un peu différente. On scellait dans la plaque un fil de platine de 2 millimètres de diamètre soudé à un fil de platine plus fin. Le fil fin était lui-même soudé à un tube de verre. La surface anodique était de 60 centimètres carrés. De chaque côté des anodes étaient placées deux cathodes, à 2 centimètres des faces de l'anode. Comme cathodes, on employait deux lames de platine de 6 × 2,5 c., soudées, par l'intermédiaire de fils de platine, dans des tubes de verre.

Sauf indication contraire, l'intensité du courant a été de 2,1 amp., ce qui correspond à une densité de 0,033 amp. par centimètre carré de surface anodique.

L'électrolyte était contenu dans un verre à précipités de dimensions convenables, muni d'un bouchon de caoutchouc. Celui-ci était percé de trous pour le passage du courant à l'anode et aux deux cathodes et pour laisser passer un thermomètre et deux tubes servant, l'un au dégagement des gaz, l'autre à faire des prises d'essai du liquide. Le tout était placé dans un récipient plein d'eau pour maintenir la constance de la température.

Comme électrolyte, on a tout d'abord employé une solution renfermant 200 grammes KCl par litre. Pour éviter la cristallisation du chlorate formé, on lui a substitué, dans la suite, une solution à 200 grammes NaCl par litre.

Dans le circuit électrique, était placés un voltamètre à cuivre, un voltamètre à gaz tonnant et un ampère-mètre. De temps à autre, on mesurait la tension aux bornes avec un voltmètre.

A intervalles de temps donnés, on faisait des prises de gaz qu'on analysait. On faisait passer le gaz du voltamètre dans une burette de Hempel et on le mesurait. Pour l'analyse du gaz produit dans l'électrolyse du sel, on absorbait l'acide carbonique par une solution de potasse, puis on dosait l'oxygène dans la burette à cuivre. On faisait les prises d'échantillon du liquide après celles du gaz.

On comparait avec le volume des gaz formés dans l'électrolyseur celui des gaz formés dans le voltamètre ; on arrivait ainsi à déterminer le rendement d'après l'analyse des gaz. On a toujours déterminé la teneur en acide carbonique, mais on n'en a pas tenu compte dans la mesure du rendement par cette méthode. Cela présente l'avantage qu'on reste indépendant de la provenance de l'oxygène — il peut venir, en effet, de la décharge des ions $\overline{ClO}$, $\overline{ClO^3}$, $\overline{OH}$, ou $\overline{HCO^3}$; — le rendement ainsi déterminé est toujours supérieur à celui indiqué par la comparaison avec le voltamètre à cuivre. La différence correspond directement à l'attaque du charbon. L'acide carbonique formé lors de cette attaque ne se dégage pas immédiatement, mais seulement une fois que l'électrolyte en est saturé. On ne peut dire si

(1) *Zeits. für anorg. Chemie*, **22**, 33.

l'acide carbonique qui se dégage alors provient directement de l'attaque du charbon ou de la décharge des ions $\overline{HCO^3}$, mais cela est indifférent pour ce qui nous occupe. Pour avoir, néanmoins, une indication sur la quantité d'acide carbonique formée par unité de temps, nous avons comparé ces quantités avec l'oxygène produit dans le voltamètre à gaz tonnant. Nous faisions l'hypothèse, gratuite mais probable, que l'acide carbonique se forme d'après l'équation de réaction :

$$C + O^2 = CO^2,$$

qu'il faut donc qu'un volume d'oxygène disparaisse pour chaque volume d'acide carbonique formé. Quand on trouve, par exemple, 3 centimètres cubes de gaz carbonique dans l'électrolyseur pendant qu'il se forme 30 centimètres cubes d'oxygène dans le voltamètre, c'est que les 10 % du travail du courant ont été utilisés à produire de l'acide carbonique.

On a déterminé l'oxygène actif, à l'état d'hypochlorite par titration à l'acide arsénieux décime-normal en opérant sur 1 ou 2 centimètres cubes de liquide. Le chlorate a été déterminé au moyen de l'appareil décrit par Fœrster et Jorre. Pour estimer le rendement total, on versait le liquide dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes, on lavait soigneusement les électrodes et on finissait de remplir le ballon avec de l'eau distillée. On dosait alors l'oxygène actif total dans une partie aliquote de cette solution. On a toujours tenu compte des prises d'échantillon faites en cours d'expérience.

L'influence des charbons sur le processus de l'électrolyse se borne naturellement aux phénomènes anodiques et à l'attaque des anodes. Il était inutile d'étudier de plus près ce qui se passe à la cathode. Mais pour éviter qu'en opérant, à la cathode, dans des conditions variables, on ne compliquât inutilement la signification des résultats expérimentaux, on additionnait l'électrolyte de chromate. On supprime ainsi, comme l'a montré Muller, la réduction à la cathode. On a donc ajouté, pour toutes les électrolyses sans diaphragme, 0,2 gr. de chromate jaune de potasse par 100 centimètres cubes de solution.

On n'exerce ainsi aucune influence sur les phénomènes qui se passent à l'anode et, la réduction cathodique devenant presque nulle, on n'a plus à tenir compte que des phénomènes anodiques.

α) *Essais à froid.*

a) *A concentration de la solution et densité de courant constantes.* — Dans ces essais (n°s 1 à 6), on a employé une solution de chlorure de potassium.

ESSAI N° 1.

Anode de platine. Température : 18-25°. Tension : 3,4-3,5 v. D_a = 0,043 amp./cm².

Durée (en heures)	Rendement du courant %	Réduction %	Dégagement d'oxygène %	La solution est n/10 normale en oxygène	
				de chlorate n =	d'hypochlorite n =
1/2	96,5	1,5	2,0	—	—
1	93,6	1,5	4,9	2,88	0,57
1 1/2	91,2	1,1	7,7	—	—
2	83,2	2,2	14,6	5,04	1,39
2 1/2	62,6	1,0	36,4	—	—
3	61,7	2,1	36,2	5,55	2,32
3 1/2	62,5	1,9	35,6	—	—
4	64,0	1,9	34,1	5,31	5,31

10 grammes Cu = 2,52 gr. O mis en liberté dans le voltamètre.

La solution renferme au total 2,02 gr. O actif. Rendement du courant : 80 %. Rendement du courant calculé d'après l'analyse des gaz : 79,4 %.

ESSAI N° 2.

Anode N. K. I. Température : 20 à 28°. Tension : 3,1 v. D_a = 0,033 amp./cm².

Durée (en heures)	Rendement du courant %	Réduction %	Dégagement d'oxygène %	Dégagement de CO² %	La solution est n/10 en oxygène d'hypochlorite n =
1/2	82,9	2,3	14,8	—	—
1	76,7	1,2	22,1	—	—
1 1/2	72,9	1,2	25,9	—	—
2	69,2	1,8	29,0	—	—
3	67,5	1,0	31,5	—	—
5	67,8	0,7	31,5	—	—
6	67,5	0,9	31,6	—	—
7	67,5	2,2	30,3	1,5	—
8	69,3	1,2	29,5	1,9	2,49

19,7 gr. Cu = 4,97 gr. O mis en liberté dans le voltamètre.

La solution renferme 3,11 gr. O actif. Rendement du courant . . . = 62,6 % }
Rendement du courant calculé d'après l'analyse des gaz . . . . = 70,3 » } 7,7 %

L'essai 1 a été effectué pour pouvoir établir une comparaison entre les phénomènes déjà connus qui se passent lorsqu'on emploie une anode de platine et ceux que je voulais étudier. La différence des densités de courant est sans aucune importance. Le résultat de l'expérience 1 concorde avec celui obtenu par Müller dans les mêmes conditions.

L'essai 1 n'a duré que 4 heures, tandis que les essais 2 à 5 en ont duré 8 ; mais, dans le premier, au bout de ce laps de temps la concentration en hypochlorite et le rendement du courant étaient déjà constants ; on peut donc admettre qu'au bout de 8 heures ce résultat n'aurait pas changé.

Les essais 2 à 6 ont été effectués avec des anodes de charbon. Lorsqu'on plonge le charbon dans la solution, on observe un dégagement gazeux dû au fait que le liquide chasse l'air des pores de l'anode. Ce dégagement, presque nul avec le charbon de cornue, est souvent assez considérable avec les charbons artificiels. Lorsqu'on ferme le circuit, les gaz ne commencent à se dégager à l'anode que quelques secondes après qu'ils se forment à la cathode. Il sort d'abord d'assez grosses bulles de l'intérieur du charbon ; ce n'est évidemment que l'air qu'il renferme. Mais, au bout de quelque temps, on ne voit plus que de petites bulles se former à la surface de l'anode.

Suivant la nature du charbon, la solution se trouble au bout d'un certain temps, par suite du passage dans le liquide de flocons d'alumine et d'oxyde de fer, ainsi que de particules de charbon. Ces impuretés se déposent au fond du vase ou sont entraînées au sein du liquide par le dégagement gazeux, de sorte que la solution cesse d'être transparente Si on laisse le tout reposer, à la fin de l'électrolyse, ces substances se précipitent et la solution redevient tout à fait limpide.

En abandonnant la solution elle-même, à la fin de l'expérience, il arrive fréquemment que le chlorate formé se sépare en cristaux ; ce ne sont pas les écailles qu'on observe d'ordinaire, mais des aiguilles longues de plusieurs centimètres. Ce phénomène est dû, sans doute, à des impuretés organiques car en faisant recristalliser le chlorate, on obtient les cristaux ordinaires.

Essai N° 3.

Température : 19-26°. Anode N. K. II. Tension : 3,7 à 3,8 v.

Durée (en heures)	Rendement du courant %	Réduction %	Dégagement d'oxygène %	Dégagement de CO^2 %	La solution est $n/10$ en oxygène d'hypochlorite $n =$
1/2	83,4	5,6	11,0	—	—
1	77,9	4,0	18,1	—	—
1 1/2	72,1	3,3	24,6	—	—
2	65,5	3,5	32,0	—	—
3	65,4	3,0	31,6	—	—
4	65,9	3,1	31,0	—	2,74
6	64,5	3,5	32,0	—	—
7	68,7	2,8	28,5	2,1	—
8	68,3	4,0	27,7	3,5	2,23

20,5 gr. Cu = 5,18 gr. O mis en liberté dans le voltamètre.

La solution renferme 3,01 gr. O actif. Rendement du courant . . . = 58,1 % } 11,2 %
Rendement du courant calculé d'après l'analyse des gaz . . . . = 69,3 »

Essai N° 4.

Température : 17 à 26°. Anode N. K. III. Tension : 3,8 à 3,6 v.

Durée (en heures)	Rendement du courant %	Réduction %	Dégagement d'oxygène %	Dégagement de CO^2 %	La solution est $n/10$ en oxygène d'hypochlorite $n =$
1/2	88,3	2,1	0,6	—	—
1	78,6	2,7	18,7	—	—
2	68,7	2,6	28,7	—	2,63
2 1/2	65,7	3,0	31,3	—	—
3	64,3	3,4	32,2	—	—
4	63,7	3,1	33,2	—	2,63
5	68,3	1,5	30,2	—	—
6	65,5	2,0	32,5	—	2,47
7	65,0	3,5	31,5	1,7	—
8	65,7	3,2	31,1	1,2	2,41

20,7 gr. Cu = 5,22 gr. O mis en liberté dans le voltamètre.

La solution renferme 3,16 gr. O actif. Rendement du courant. . . = 60,6 % } 8,7 %
Rendement du courant d'après l'analyse des gaz . . . . = 69,3 »

Essai N° 5.

Température : 17-25°. Anode K. K. I. Tension : 3,6 à 3,5 v.

Durée (en heures)	Rendement du courant °/o	Réduction °/o	Dégagement d'oxygène °/o	Dégagement de CO^2 °/o	La solution est $n/10$ en oxygène d'hypochlorite $n =$
1/2	88,4	4,1	7,5	—	—
1	81,6	4,2	14,2	—	—
1 1/2	74,0	4,5	21,5	—	—
2	73,3	2,8	23,9	—	3,09
2 1/2	69,9	3,3	26,7	—	—
3	69,6	3,4	26,7	—	—
4	66,1	4,0	29,9	—	4,09
6	63,4	4,4	32,2	—	—
8	63,4	4,2	32,4	—	4,42

20,6 gr. Cu = 5,18 gr. O mis en liberté dans le voltamètre.

La solution renferme 2,93 gr. O actif. Rendement du courant. . . = 55,6 °/o } 14,0 °/o
Rendement du courant calculé d'après l'analyse des gaz . . . . = 70,6 » }

Essai N° 6.

Température : 19-24. Anode K. K. II. Tension : 3,6 à 3,5 v.

Durée (en heures)	Rendement du courant °/o	Réduction °/o	Dégagement d'oxygène °/o	Dégagement de CO^2 °/o	La solution est $n/10$ en oxygène d'hypochlorite $n =$
1/2	91,4	3,2	5,4	—	1,66
1	87,9	2,3	9,8	—	2,30
1 1/2	84,1	2,0	13,9	—	—
2	80,9	1,9	17,2	—	—
2 1/2	78,8	2,6	18,6	—	—
3	75,5	1,9	22,6	—	4,17
3 1/2	74,2	2,1	23,7	—	—
4	74,7	2,0	23,3	—	4,47
6	73,6	1,9	24,5	1,0	4,46
8	73,9	2,4	23,7	2,7	3,90

19,6 gr. = 4,94 gr. O mis en liberté dans le voltamètre.

La solution renferme 2,93 gr. O actif. Rendement du courant . . = 59,3 °/o } 18,7 °/o
Rendement du courant calculé d'après l'analyse des gaz . . . . = 78,0 » }

Lorsqu'on employait le charbon de cornue, la solution finale sentait faiblement l'acide hypochloreux; avec les charbons artificiels, elle présentait une odeur résineuse caractéristique.

Pour confirmer les résultats qui précèdent et nous convaincre qu'en employant plus longtemps les chlorures on n'amenait aucune variation dans les expériences, on institua, à côté de chacun des essais précédents, deux expériences analogues de 4 heures chacune ; tel, par exemple, l'essai N° 2 *a*. Avec les charbons naturels, ces séries ont été concordantes avec celles de 8 heures, et il en a été de même pour les charbons artificiels, à part quelques variations dans la teneur en hypochlorite.

On a établi la réaction basique ou acide de l'électrolyte en décomposant l'hypochlorite avec de l'eau oxygénée neutre et en ajoutant de la phénolphtaléine. Lorsque la solution était acide, elle prenait une coloration brune, par suite de la formation, due à l'excès d'eau oxygénée, d'acide perchromique. On ne pouvait naturellement déterminer que d'une façon qualitative l'acidité due à l'acide carbonique. Avec les charbons de cornue, on a toujours observé que l'électrolyte présentait une réaction acide.

Par contre, on a parfois observé une réaction alcaline avec les charbons artificiels. Mais, dans ce cas aussi, les résultats des titrations sont très incertains. Le virage n'est pas net à cause de la couleur jaune que le chromate donne à la solution.

Pour le charbon K. K. I, on fit d'abord les deux essais de 4 heures, puis l'essai de 8 heures. A la fin du premier, le liquide était 0,036 N alcalin, à la fin du second à peu près neutre et sa réaction était acide à la fin du troisième. Les mêmes faits ont été observés par le charbon K. K. II.

Le chlore dégagé au cours de l'électrolyse était absorbé dans une solution d'iodure de potassium et

l'iode déplacé titré au moyen d'une solution décime-normale d'hyposulfite, dont on n'a eu à employer, pour chaque expérience, que quelques centimètres cubes au plus. Ce n'est donc pas au chlore libéré qu'il faut attribuer l'alcalinité de l'électrolyte On ne peut, non plus, penser qu'elle provienne d'une absorption du chlore dans les pores du charbon, car ce phénomène aurait dû diminuer lors de la répétition des essais. Il faut donc croire qu'il se produit une chloruration des composants de l'anode et qu'à cette perte en chlore correspond la mise en liberté d'une certaine quantité d'alcali. Lorsqu'on répète les expériences, l'oxydation devient plus forte que la chloruration et la réaction alcaline disparaît. Correspondant à la réaction faiblement alcaline, la teneur en hypochlorite est plus forte avec les charbons artificiels qu'avec les charbons naturels.

Les charbons ne paraissaient que peu attaqués après ces essais. On ne reconnaissait leur corrosion qu'au fait qu'en les frottant avec le doigt on en enlevait une poudre peu adhérente.

Le rendement en oxygène actif est, avec les anodes en charbon, toujours inférieur à celui qu'on obtient avec les anodes de platine. De 72 % avec le platine, le rendement tombe à 63 % avec le charbon N. K. I et à 57 % avec le charbon K. K. I. La différence est bien moindre pour le dégagement d'oxygène : platine, 26 % ; charbon de cornue, 28 % ; K. K. I., 26 % ; K K. II, 20 %.

A la perte par dégagement d'oxygène libre, il faut ajouter, en faisant abstraction de la très faible réduction à la cathode, la perte résultant de l'attaque du charbon, variable d'une marque à l'autre.

TABLEAU IV

Désignation du charbon	N. K. I	N. K. II	N. K. III	K. K. I	K. K. II
Attaque du charbon.	8 %	11 %	9 %	14 %	19 %

On ne peut, de ces observations, rien déduire de précis sur la façon dont se fait cette attaque. Il se fait, en tous cas, une certaine quantité d'acide carbonique qu'on observe surtout au bout de quelques heures. En tous cas, nous avons pu nous convaincre que la différence entre les rendements, observée et calculée d'après l'analyse des gaz, ne provient pas de la formation de perchlorate.

Il faut remarquer qu'il se dégage toujours plus d'oxygène avec une anode de charbon qu'avec une anode de platine, au début de l'électrolyse, bien que la concentration en hypochlorite soit, dans le premier cas, bien plus faible que dans le second. La variation du dégagement d'oxygène est, avec le charbon, au cours de l'électrolyse, bien plus faible que lorsqu'on emploie le platine ; les valeurs finales sont plutôt plus faibles avec le charbon, mais les différences, dans les deux cas, sont proportionnellement bien moins fortes que pour la teneur finale en hypochlorite.

Le tableau V donne une idée de ces divers rapports.

TABLEAU V

Essai 1. — Platine			Essai 2a. — N. K. I		
Durée (heures)	Concentration de KOCl	Dégagement de O	Durée (heures)	Concentration en KOCl	Dégagement de O
1/2	—	2,0	1/2	—	15,2
1	2,88	4,9	1	1,92	22,1
2	5,04	14,6	2	2,67	30,4
3	5,55	36,2	3	2,75	33,0
4	5,31	34,1	4	2,78	33,5

En concordance avec la régularité du dégagement d'oxygène, on observe, avec le charbon, que le rendement du courant est sensiblement le même pour des expériences de 4 heures ou de 8 heures. Dans l'essai N° 2, le rendement en oxygène actif est de 63 %, il a été de 66 % et de 64 % dans les essais N° 2 *a* et N° 2 *b*. De même pour les autres charbons.

b) *Expériences à concentration de la solution et à densité de courant variables.* — Les expériences N°s 7 à 11, qui suivent, montrent l'influence de la concentration en chlorure sur l'électrolyse quand on emploie, comme anode, le charbon K. K. II. Les essais N°s 12 à 17 ont été effectués pour étudier l'influence de la concentration et de la densité de courant en prenant, comme anode, le charbon K. K. VII.

On s'est servi de ces charbons car, pour leur utilisation pratique, c'est justement la concentration en chlorure et la densité du courant qui sont importantes. Le dispositif expérimental est le même que le précédent. Seule l'anode avait des dimensions différentes (6,2 × 6 centimètres), aussi a-t-on effectué, à titre comparatif, les essais N°s 16 à 19 avec une anode de platine de mêmes dimensions. En opérant avec de fortes densités de courant (0,113 amp./cm^2), il fallait refroidir extérieurement l'électrolyseur par un courant d'eau. Pour atteindre cette densité, l'intensité était de 8,5 amp., le dégagement des gaz dans le voltamètre à gaz tonnant et dans l'électrolyseur est alors très rapide, aussi faut-il prendre soin de recueillir les gaz exactement au même moment.

Numéro	Durée (heures)	NaCl en gr. dans 100 cent. cubes de solution	Température	Tension (volts)	Gr. Cu déposés dans le voltamètre	Titre de la solution en hypochlorite à la fin de l'essai	Rendement en oxygène actif °/0
7	2	28	10°-15°	3,2-3,5	4,94	3,30	75,9
8	2	14	12°-18°	3,5-3,8	5,00	3,05	69,4
9	4	7	15°-21°	3,6-3,7	5,01	2,50	56,7
10	4	28	12°-19°	3,2-3,5	10,08	5,00	74,1
11	4	7	13°-22°	3,9-3,8	10,08	1,70	49,0

Essai N° 12.

Température : 12-20°. Anode K. K. VII. Tension : 3,8-4,0 v. D_a = 0,025 amp./cm².
5 grammes NaCl par 100 centimètres cubes de solution.

Durée (heures)	Rendement du courant °/0	Réduction °/0	Dégagement de O °/0	Dégagement de CO^2 °/0	Concentration en NaOCl
1/2	79,3	—	20,7	—	—
1	75,1	—	24,9	—	1,74
2	69,3	—	30,7	—	—
3	66,7	—	33,3	—	2,48
3 3/4	66,6	—	33,4	1,7	—

Concentration finale en hypochlorite = 2,49.
8,84 gr. Cu = 2,23 gr O mis en liberté dans le voltamètre.

La solution renferme 1,33 gr. O actif. Rendement du courant . . . = 59,5 °/0 } 14,5 °/0
Rendement du courant calculé d'après l'analyse des gaz . . . . . = 74,0 » }

Essai N° 13.

Température : 15-21°. Anode K. K. VII. Tension : 7,4 à 7,6 v. D_a = 0,113 amp./cm².
5 grammes NaCl par 100 centimètres cubes de solution.

Durée (minutes)	Rendement du courant °/0	Réduction °/0	Dégagement de O °/0	Dégagement de CO^2 °/0	Concentration en NaOCl
15	74,2	—	25,8	—	1,85
30	73,2	—	26,8	—	3,05
45	69,5	0,2	30,3	—	3,77
55	67,5	0,3	32,5	—	—

Concentration finale en hypochlorite = 3,99.
9,92 gr. Cu = 2,50 gr. O mis en liberté dans le voltamètre.

La solution renferme 1,48 gr. O actif. Rendement du courant . . . = 59,1 °/0 } 18 °/0
Rendement du courant calculé d'après l'analyse des gaz . . . . . = 77,0 » }

Essai N° 14.

Température : 11-18°. Anode K. K. VII. Tension : 3,1-3,4 v. D_a = 0,025 amp./cm².
20 grammes NaCl par 100 centimètres cubes de solution.

Durée (heures)	Rendement du courant °/0	Réduction °/0	Dégagement de O °/0	Dégagement de CO^2 °/0	Concentration en NaOCl
1/2	86,9	0,7	12,4	—	—
1	82,2	0,5	17,3	—	—
2	74,1	—	25,9	—	3,16
3	70,0	—	30,0	—	3,73
3 3/4	67,7	—	32,3	—	—

Concentration finale en hypochlorite = 3,98.

8,65 gr. Cu = 2,18 gr. O mis en liberté dans le voltamètre. Rendement du courant. = 75,2 °/0 } 3 °/0
Rendement du courant calculé d'après l'analyse des gaz. . . . . = 78,0 » }

Essai N° 15.

Température : 15-21°. Anode K. K. VII. Tension : 5,0-5,4 v. D_a = 0,113 amp./cm². 20 grammes NaCl par 100 centimètres cubes de solution.

Durée (minutes)	Rendement du courant %	Réduction %	Dégagement de O %	Dégagement de CO^2 %	Concentration en NaOCl
15	86,2	0,3	13,5	—	2,74
30	77,5	0,6	21,9	—	4,42
45	71,6	0,3	28,1	—	5,51
55	67,6	—	32.4	—	—

Concentration finale en hypochlorite = 3,30.
8,84 gr. Cu = 2,23 gr. O mis en liberté dans le voltamètre.

La solution renferme 1,69 gr. O actif. Rendement du courant . . . = 74,8 % } 6 %
Rendement du courant calculé d'après l'analyse des gaz. . . . . . = 81,0 »

Essai N° 17.

Température : 15-34°. Anode de platine. Tension : 7,3-7,5 v. D_a = 0,113 amp./cm². 5 grammes NaCl par 100 centimètres cubes de solution.

Durée (minutes)	Rendement du courant %	Réduction %	Dégagement de O %	Concentration en NaOCl
15	86,3	—	13,7	2,46
30	77,6	0,6	21,8	4,04
45	68,3	4,7	27,0	4,73
55	59,9	3,4	37,7	—

Concentration finale en hypochlorite = 4,33.
9,38 gr. Cu = 2,37 gr. O mis en liberté dans le voltamètre.

La solution renferme 0,84 gr. O actif. Rendement du courant . . . . = 77,8 %
Rendement du courant calculé d'après l'analyse des gaz. . . . . = 78,0 »

Essai N° 16.

Température : 11-21. Anode de platine. Tension : 4,4-4,5 v. D_a = 0,025 amp./cm². 5 grammes NaCl dans 100 centimètres cubes de solution.

Durée (heures)	Rendement du courant %	Réduction %	Dégagement de O %	Concentration en NaOCl
1/2	89,1	—	10,9	1,41
1	83,9	—	16,1	2,36
2	73,9	—	26,1	3,58
3	64,3	—	35,7	—
3 3/4	60,9	—	39,1	—

Concentration finale en hypochlorite = 3,30.
8,84 gr. Cu = 2,23 gr. O mis en liberté dans le voltamètre.

La solution renferme 1,69 gr. O actif. Rendement du courant . . . . = 75,6 %
Rendement du courant calculé d'après l'analyse des gaz. . . . . = 76,0 »

Essai N° 18.

Température : 10-21°. Anode de platine. Tension : 3,7-4,0 v. D_a = 0,025 amp./cm². 20 grammes NaCl dans 100 centimètres cubes de solution.

Durée (heures)	Rendement du courant %	Réduction %	Dégagement de O %	Concentration en NaOCl
1/2	95,1	—	4,9	1,65
1	92,4	—	7,6	2,57
2	81,0	—	19,0	4,15
3	66,7	—	33,3	4,65
3 3/4	63,7	0,3	36,0	—

Concentration finale en hypochlorite = 4,46.
8,83 gr. Cu = 2,23 gr. O mis en liberté dans le voltamètre.

La solution renferme 1,79 gr. O actif. Rendement du courant . . . . = 80,1 %
Rendement du courant calculé d'après l'analyse des gaz. . . . . = 81,0 »

Essai N° 19.

Température : 10-20°. Anode de platine. Tension : 5,6-6,0 v. D_a = 0,113 amp./cm².
20 grammes NaCl par 100 centimètres cubes de solution.

Durée (minutes)	Rendement du courant %	Réduction %	Dégagement de O %	Concentration en NaOCl
15	93,9	0,3	5,8	3,20
30	90,4	0,6	9,0	5,58
45	83,2	0,2	16,6	7,47
55	71,9	0,3	27,8	—

Concentration finale en hypochlorite = 7,86.
9,77 gr. Cu = 2,46 gr. O mis en liberté dans le voltamètre.

La solution renferme 2,18 gr. O actif. Rendement du courant . . . . = 88,4 %
Rendement du courant calculé d'après l'analyse des gaz . . . . = 88,0 »

Il résulte des essais Nos 7 à 11 que, lorsque la concentration en chlorure devient plus faible, le rendement du courant et la concentration en hypochlorite diminuent La différence est surtout grande quand la concentration en NaCl passe de 7 à 14 %.

Les autres essais sont également concluants à ce point de vue. Ils montrent clairement, en particulier, les variations auxquelles conduit la concentration dans l'électrolyse avec anode de platine.

Pour toutes les expériences effectuées avec le platine, il faut remarquer qu'elles ne se prêtent pas à une comparaison avec les expériences effectuées avec le charbon en ce qui concerne la tension. Par suite de diverses circonstances, l'adduction du courant aux électrodes de charbon se fait toujours avec l'intermédiaire de résistances qui deviennent négligeables pour les électrodes de platine. Il semble cependant que, dans des conditions identiques, la force électromotrice aux bornes est plus faible lorsqu'on emploie le charbon que lorsqu'on se sert de platine.

La différence générale existant entre l'électrolyse avec anodes de charbon et l'électrolyse avec anodes de platine ressort nettement des essais Nos 12 à 19. Avec l'électrode de charbon, on obtient toujours un rendement plus faible en oxygène actif, une concentration moindre en hypochlorite et, surtout au début de l'électrolyse, une proportion plus forte d'oxygène libre. Ces trois résultats sont caractéristiques et concommittants pour le charbon.

En ce qui concerne l'oxygène qui se dégage, il faut observer qu'on ne le recueille pas complètement, mais qu'une partie de ce gaz, au moins au début de l'électrolyse, sert à oxyder le charbon, sans qu'il se forme de produits gazeux.

L'influence de la concentration en chlorure et celle de la densité du courant sont parallèles et à peu près proportionnelles pour les anodes en platine et pour les anodes en charbon. L'influence de la concentration sur le rendement en oxygène actif paraît, cependant, être un peu plus forte dans le cas des anodes en charbon. Cette condition est aussi très importante pour l'attaque des charbons. En faisant varier la concentration en chlorure de 5 à 20 %, on a réduit l'attaque des anodes de 14 à 3 % et de 18 à 6 %.

Les densités de courants élevées n'ont guère d'influence nuisible sur les anodes en charbon. On n'a pas pu observer une destruction mécanique beaucoup plus intense, bien que le dégagement gazeux devînt infiniment plus considérable. L'action chimique est un peu accrue, mais dans une proportion si faible que l'augmentation ne dépasse pas de beaucoup les erreurs d'expérience.

Par contre, la concentration en hypochlorite est plus élevée qu'aux faibles densités de courant, point important pour la préparation des liquides de blanchiment.

Il se peut que la destruction un peu plus intense des charbons aux fortes densités de courant ne soit due qu'à la température un peu surélevée de l'électrolyte, malgré le refroidissement extérieur. Ce facteur peut avoir son importance sur la vitesse d'oxydation du carbone.

Le tableau VI indique les rendements obtenus dans des essais parallèles effectués avec le platine et le charbon.

TABLEAU VI

		Charbon		Platine	
Concentration en chlorure de sodium		5 %	20 %	5 %	20 %
Rendement.	d = 0,025 amp./cm².	60 »	75 »	76 »	80 »
Gr. Cl actif par litre à la fin de l'expérience.		8,8	14,0	11,6	15,8
Rendement.	d = 0,113 amp./cm².	59 %	75 %	78 %	88 %
Gr. Cl actif par litre à la fin de l'expérience.		14,0	19,6	15,1	27,7

β) *Essais à chaud.*

Après avoir étudié la façon dont se comportaient les différents charbons durant l'électrolyse d'une solution maintenue à la température ordinaire, nous avons repris des expériences en maintenant l'électrolyte à 60° environ.

Pour tous ces essais, on s'est servi d'une solution à 20 °/₀ NaCl. La concentration moléculaire de cette solution est plus élevée que celle d'une solution à 20 °/₀ KCl, mais l'influence de la température est tellement supérieure à l'influence de la concentration, que cette différence des concentrations moléculaires n'est pas suffisante pour infirmer les comparaisons que nous pourrons établir.

Comme pour les essais à froid, l'anode en charbon de chaque espèce est constituée par un seul et même morceau.

a) *Essais de courte durée.* — On employa, au début, une solution de sel marin ordinaire, renfermant de la chaux et de la magnésie. Mais on remarqua bientôt que la séparation électrolytique des oxydes alcalino-terreux à l'anode rendait difficiles à suivre les phénomènes anodiques. Aussi ne donnerons-nous pas le détail de ces expériences. Mais, comme elles permettent cependant de comparer les charbons au moins au point de vue de leur résistance et comme quelques-uns de ces charbons n'ont plus été utilisés dans la suite, nous avons réuni les résultats finaux de ces essais dans le tableau VII.

TABLEAU VII (Cf. tab. IV.)

Désignation de l'anode	Pt	N. K. I	N. K. II	N K. III	K. K. I	K. K. II	K.K. IV	K. K. V
Rendement en O actif $^0/_0$.	80	62	61	70	53	51	55	59
Rendement calculé d'après l'analyse des gaz .	81	86	86	84	84	91	89	86
Attaque de l'anode $^0/_0$.	—	24	25	14	31	40	34	27

Pour les essais finaux, on s'est servi de sel pur qui renfermait tout au plus des traces de chaux et de magnésie. Les essais qui précèdent ayant montré qu'en élevant la température on active beaucoup la destruction des charbons, il était intéressant d'essayer de montrer suivant quel mode cette destruction s'effectuait.

Les essais précédents avaient montré d'une façon très nette, encore que qualitative, que l'acide carbonique a une place importante dans les produits formés lors de l'attaque des anodes en charbon ; mais on ne pouvait indiquer quelle fraction numérique de ces produits il représente. En outre, on ne pouvait pas dire si, à côté de ce composé, il en existait un autre important. D'après les travaux de Winteler, on pouvait croire qu'il se produisait, en forte proportion, des produits de chloruration. Il se pouvait aussi qu'il se formât des produits d'oxydation restant en solution dans l'électrolyte. Il n'y a pas lieu de considérer des composés gazeux hors l'acide carbonique ; des analyses des gaz ayant montré, à mainte reprise, que l'on ne trouve pas d'oxyde de carbone en quantité appréciable.

Nous nous sommes donc efforcé de déterminer, au point de vue quantitatif, les produits restant dans l'électrolyte. Ceux-ci devaient permettre de déterminer s'il fallait, oui ou non, attribuer beaucoup d'influence à la chloruration. Dans le premier cas il faudrait maintenir alcalines les solutions et les rendre ainsi plus aptes à s'enrichir en acide carbonique. En tenant compte de l'acide carbonique total et d'une chloruration possible, on pouvait arriver à se faire une idée exacte de l'attaque des charbons.

La détermination de l'acide carbonique qui se dégage à l'état gazeux et de la perte de travail qui correspond à sa formation est très simple. En comparant le volume d'acide carbonique dégagé pendant l'électrolyse avec le volume des gaz fournis dans le voltamètre pendant le même temps, on obtient, en pour cent, la perte de travail. Quand on considère les choses d'une façon rigoureuse, les analyses ne permettent pas de calculer cette perte à l'instant où elles sont effectuées ; mais, en traçant des courbes sur ces valeurs et sur celles du rendement théorique, on peut alors obtenir la perte de travail à un temps donné.

On déterminait comme il suit l'acide carbonique restant dans l'électrolyte : on diluait le liquide à 500 centimètres cubes et l'on en versait 200 centimètres cubes dans un ballon bouché par un bouchon percé de deux trous. Par l'un passait un tube de verre arrivant près du fond du ballon ; c'est par là qu'on faisait arriver de l'air purgé, par passage sur de la soude, de l'acide carbonique qu'il pouvait renfermer. Dans la seconde ouverture du bouchon était fixé un tube de départ des gaz. Il était relié à trois flacons laveurs successifs : le premier, vide, servait à condenser la vapeur d'eau ; le second, renfermant de l'iodure de potassium en solution, retenait le chlore qui, du reste, était en quantité très faible ; le troisième flacon était rempli d'acide sulfurique afin de dessécher les gaz. Après ce flacon, on plaçait un appareil d'absorption, rempli de potasse, qui, pesé avant et après l'expérience, permettait d'apprécier la quantité d'acide carbonique entraînée par l'air.

L'hypochlorite était préalablement détruit par addition d'eau oxygénée additionnée d'acide phosphorique ; on ne risquait pas de cette façon, d'attaquer le chlorate formé. On portait ensuite le contenu du ballon à l'ébullition et on faisait passer un courant d'air pendant 2 heures environ.

L'effet principal de l'élévation de température sur la façon dont se comportent les charbons, est de diminuer notablement leur résistance aux actions destructives que crée l'électrolyse. Tandis qu'à froid on n'observe la formation d'acide carbonique qu'à la fin de l'expérience et en petites quantités, elle a lieu à chaud, dès le début et en proportion notable. La raison en est évidemment que la vitesse de la réaction d'oxydation du charbon est fortement augmentée par l'élévation de la température.

Essai N° 20.

Température 60-61°. Anode N. K. III. Tension 3,1 à 3,2 volts.

Durée (heures)	Rendement du courant %	Réduction %	Dégagement de O %	Dégagement de CO^2 %	Concentration en NaOCl
1	72,3	2,6	25,1	1,0	—
2	70,1	2,9	27,0	1,9	1,46
3	72,0	2,5	25,5	2,9	1,49
4	72,9	2,9	24,2	5,4	1,26
5	74,6	2,2	23,2	6,1	—
6	74,1	3,0	29,2	6,3	1,02

15,9 gr. Cu = 4,01 gr. O mis en liberté dans le voltamètre. La solution renferme 2,51 gr. O actif.

D'où l'on calcule, rendement du courant . . . . = 62,6 % } 12,0 %
D'après l'analyse des gaz, rendement du courant . . . . = 74,6 »

Répartition du travail du courant :

Rendement en O actif. . . . . = 63 %
Perte par réduction et dégagement d'oxygène . . . . . = 25 »
» par dégagement de CO^2 . . . . = 3 »
» par formation de CO^2 dissous. . . . . = 3 »
» par autres modes d'attaque du charbon . . . . . = 6 »

Essai N° 21.

Température 58-62°. Anode K. K. III. Tension 3,1 à 3,2 volts.

Durée (heures)	Rendement du courant %	Réduction %	Dégagement de O %	Dégagement de CO^2 %	Concentration en NaOCl
1/4	94,3	2,8	2,9	0,6	—
1/2	91,6	2,6	5,8	0,6	0,52
1	88,3	2,5	9,2	0,3	1,13
1 1/2	87,8	2,5	9,7	0,6	1,61
2	87,4	2,3	10,3	—	2,01
3	83,9	2,9	13,2	0,6	3,10
4	79,6	3,4	17,6	1,6	3,80
5	74,0	5,6	20,4	3,4	3,80
6	75,6	4,9	19,5	9,9	—

15,6 gr. Cu = 3,94 gr. O mis en liberté dans le voltamètre. La solution renferme 1,73 gr. O actif.

D'où l'on calcule, rendement du courant . . . . = 44,0 % } 38,7 %
D'après l'analyse des gaz, rendement du courant . . . . = 82,6 »

Répartition du travail du courant :

Rendement en O actif. . . . . = 44 %
Perte par réduction et dégagement d'oxygène . . . . . = 17 »
» par dégagement de CO^2 . . . . = 2 »
» par formation de CO^2 dissous. . . . . = 23 »
» par autres modes d'attaque du charbon . . . . . = 14 »

Essai N° 22.

Température 58-62°. Anode K. K. VI. Tension 3,3 à 3,5 volts.

Durée (heures)	Rendement du courant %	Réduction %	Dégagement de O %	Dégagement de CO^2 %	Concentration en NaOCl
1/2	79,3	1,0	19,7	1,6	—
1	74,0	—	26,0	1,7	1,24
2	71,2	—	28,8	6,3	1,15
4	74,4	—	25,6	11,7	0,77
5	75,1	—	24,9	11,8	—
6	77,8	—	22,2	11,9	—

15,2 gr. Cu = 3,83 gr. O mis en liberté dans le voltamètre. La solution renferme 1,73 gr. O actif.

D'où l'on calcule, rendement du courant . . . . = 45,1 % } 31,4 %
D'après l'analyse des gaz, rendement du courant . . . . = 76,5 »

Essai N° 23.

Température 57-63°. Anode K. K. VII. Tension 2,8 à 3,0 volts.

Durée (heures)	Rendement du courant °/0	Réduction °/0	Dégagement de O °/0	Dégagement de CO² °/0	Concentration en NaOCl
1/2	88,2	—	11,8	2,0	—
1	83,8	—	16,2	2,6	1,54
2	76,2	—	23,8	8,5	1,35
4	79,0	—	21,0	12,9	1,06
5	76,7	0,2	23,4	13,0	—
6	76,1	0,3	23,6	12,0	—

15,1 gr. Cu = 3,81 gr. O mis en liberté dans le voltamètre. La solution renferme 2,31 gr. O actif.

D'où l'on calcule, rendement du courant . . . . = 60,7 °/0 }
D'après l'analyse des gaz, rendement du courant . . . . = 81,0 » } 20,3 °/0

Essai N° 24.

Température 56-61°. Anode. Graphite de « Le carbone ». Tension 2,8 à 3,0 volts.

Durée (heures)	Rendement du courant °/0	Réduction °/0	Dégagement de O °/0	Dégagement de CO² °/0	Concentration en NaOCl
1/2	77,2	3,0	19,8	1,0	—
1	71,0	3,0	26,0	0,3	1,18
2	65,3	2,7	32,0	1,0	1,42
4	66,8	—	33,2	0,7	—
5	66,4	—	33,6	4,3	1,23
6	63,6	2,6	33,8	7,0	—

15,5 gr. Cu = 3,90 gr. O mis en liberté dans le voltamètre. La solution renferme 2,12 gr. O actif.

D'où l'on calcule, rendement du courant . . . . = 54,3 °/0 }
D'après l'analyse des gaz, rendement du courant . . . . = 70,0 » } 15,7 °/0

Essai N° 25.

Température 59-63°. Anode N. K. I. Tension 3,2 à 3,4 volts.

Durée (heures)	Rendement du courant °/0	Réduction °/0	Dégagement de O °/0	Dégagement de CO² °/0	Concentration en NaOCl
1/2	79,8	4,4	15,8	—	—
1	73,4	2,8	23,8	—	1,37
2	75,0	2,5	22,5	2,5	—
3	77,7	2,4	19,5	6,0	0,94
4	78,2	2,4	19,4	6,7	—
5	77,0	2,7	20,3	8,6	—
6	77,2	2,5	20,3	9,8	0,90
7	76,5	2,5	21,0	9,8	—
22 1/2	72,4	2,8	24,5	16,3	0,72
23	72,9	3,3	23,8	17,6	—
23 1/2	72,3	3,3	24,4	16,8	—
24	72,8	2,6	24,6	15,4	0,66

61,3 gr. Cu = 15,47 gr. O mis en liberté dans le voltamètre. La solution renferme 7,99 gr. O actif.

D'où l'on calcule, rendement du courant . . . . = 51,7 °/0 }
D'après l'analyse des gaz, rendement du courant . . . . = 75,7 » } 24,0 °/0

Répartition du travail du courant :

Rendement en O actif . . . . = 52 °/0
Perte par réduction et dégagement d'oxygène . . . . . = 24 »
» par dégagement de CO² . . . . = 11 »
» par formation de CO² dissous . . . . = 2 »
» par autres modes d'attaque du charbon . . . . . = 11 »

Essai N° 26.

Température 57 à 62°. Anode N. K. III. Tension 3,3 à 3,5 volts.

Durée (heures)	Rendement du courant °/₀	Réduction °/₀	Dégagement de O^2 °/₀	Dégagement de CO^2 °/₀	Concentration en NaOCl
1/2	81,5	2,3	16,2	1,3	—
1	73,9	3,9	22,2	1,9	—
2	—	—	—	—	1,46
2 1/2	77,1	3,2	19,7	3,9	—
3	75,6	2,4	22,0	3,9	—
4	74,5	2,3	23,2	5,8	1,23
5	75,2	2,7	22,1	5,7	—
6	73,3	2,5	24,2	6,0	—
8	74,6	2,4	23,0	6,8	1,15
20	—	—	—	—	1,10
22	71,0	3,5	25,5	9,9	—
23	71,4	3,1	25,5	9,2	—
24	70,0	3,7	26,3	9,4	1,04

61 grammes Cu = 15,38 gr. O mis en liberté dans le voltamètre. La solution renferme 9,32 gr. O actif.

D'où l'on calcule, rendement du courant . . . . = 60,6 °/₀ }
D'après l'analyse des gaz, rendement du courant . . . . = 73,7 » } 13,1 °/₀

Répartition du travail du courant :

Rendement en O . . . . = 61 °/₀
Perte par réduction et dégagement d'oxygène . . . . . = 26 »
» par dégagement de CO^2 . . . . = 7 »
» par formation de CO^2 dissous. . . . . = 2 »
» par autres modes d'attaque du charbon . . . . . = 4 »

Essai N° 27.

Température 55 à 65°. Anode K. K. III. Tension 3,1 à 3,5 volts.

Durée (heures)	Rendement du courant °/₀	Réduction °/₀	Dégagement de O °/₀	Dégagement de CO^2 °/₀	Concentration en NaOCl
1/2	92,4	2,4	5,2	0,3	—
1	88,6	2,3	9,3	1,0	1,56
4	85,4	2,1	12,3	17,2	1,5
4 1/2	85,1	2,9	12,0	18,8	—
5	85,7	2,6	12,7	19,8	—
6	85,7	2,5	11,8	21,0	—
8	82,9	3,5	13,6	29,5	1,30
9	84,6	2,5	12,9	28,2	—
22	—	—	—	—	1,43
23	83,5	3,5	13,0	26,3	—
23 1/2	84,5	2,4	13,1	26,0	—
24	84,1	2,7	13,2	26,4	—

59,7 gr. Cu = 15,05 gr. O mis en liberté dans le voltamètre. La solution renferme 6,55 gr. O actif.

D'où l'on calcule, rendement du courant . . . . = 43,6 °/₀ }
D'après l'analyse des gaz, rendement du courant . . . . = 84,7 » } 41,1 °/₀

Répartition du travail du courant :

Rendement en O actif. . . . . = 44 °/₀
Perte par réduction et dégagement d'oxygène . . . . . = 15 »
» par dégagement de CO^2 . . . . = 23 »
» par formation de CO^2 dissous. . . . . = 4 »
» par autres modes d'attaque du charbon . . . . . = 14 »

Essai N° 28.

Température 52-60°, Anode K. K. IV. Tension 3,2 à 3,5 volts.

Durée (heures)	Rendement du courant °/₀	Réduction °/₀	Dégagement de O °/₀	Dégagement de CO^2 °/₀	Concentration en NaOCl
1/2	84,8	2,6	12,6	1,6	—
1	77,7	2,2	20,1	1,9	—
2	77,2	2,9	19,9	13,1	0,85
3	82,7	3,1	17,4	18,4	—
4	81,7	2,5	15,8	20,5	0,81
5	82,1	2,6	15,3	21,1	—
21	84,0	1,9	14,1	21,7	0,82
23	82,4	2,5	15,1	21,5	—
24	82,8	2,1	15,1	22,0	0,84

60,9 gr. Cu = 15,37 gr. O mis en liberté dans le voltamètre. La solution renferme 6,99 gr. O actif.

D'où l'on calcule, rendement du courant . . . . = 45,5 % }
D'après l'analyse des gaz, rendement du courant. . . . = 82,6 » } 37,1 %

Répartition du travail du courant :

Rendement en O actif. . . . . = 46 %
Perte par dégagement d'oxygène et par réduction. . . . = 17 »
» par dégagement de CO^2 . . . . = 19 »
» par formation de CO^2 dissous. . . . . = 3 »
» par autres modes d'attaque du charbon . . . . . = 15 »

Essai N° 29.

Température 54-62°. Anode K. K. V. Tension 3,2 à 3,5 volts.

Durée (heures)	Rendement du courant %	Réduction %	Dégagement de O %	Dégagement de CO^2 %	Concentration en NaOCl
1/4	92,2	3,9	3,9	0,6	—
1/2	88,7	2,8	8,5	0,3	—
1	80,2	3,2	16,6	0,6	1,52
2	82,2	2,4	16,4	7,1	1,23
3	82,8	4,1	13,1	12,4	—
4	84,4	2,7	12,9	14,0	1,01
5	84,0	2,9	13,1	15,4	—
6	83,8	3,4	12,8	16,5	1,02
8	83,7	2,6	13,7	15,4	1,06
10	84,4	2,7	12,9	15,2	1,08
22 1/2	—	—	—	—	1,06
23	81,7	4,0	14,3	20,1	—
23 1/2	81,9	3,1	15,0	20,2	—
24	80,3	5,3	14,4	20,0	—

60,1 gr. Cu = 15,16 gr. O mis en liberté dans le voltamètre. La solution renferme 8,46 gr. O actif.

D'où l'on calcule, rendement du courant . . . . = 55,8 % }
D'après l'analyse des gaz, rendement du courant . . . . = 82,3 » } 26,5 %

Répartition du travail du courant :

Rendement en O actif. . . . . = 56 %
Perte par dégagement d'oxygène et par réduction . . . = 18 »
» par dégagement de CO^2 . . . . = 17 »
» par formation de CO^2 dissous. . . . . = 2 »
» par autres modes d'attaque du charbon . . . . . = 7 »

En général, à haute température et avec des anodes de charbon, la concentration en hypochlorite est faible. Exceptionnellement, on a obtenu une forte teneur en hypochlorite dans l'expérience N° 21, avec le charbon K. K. III.

En comparant les expériences effectuées avec le chlorure pur et celles où l'on a employé les mêmes charbons, mais du chlorure impur, on remarque que le rendement en oxygène actif est, dans les premières, plus faible de quelques centièmes. Dans l'électrolyse du sel pur avec anodes de charbon, le rendement en oxygène actif diminue, en général, lorsque la température s'élève. Avec le charbon N. K. III, de très bonne qualité, le rendement est cependant resté à peu près le même à chaud et à froid. Le tableau VIII donne un aperçu général de ces rapports.

La comparaison des expériences N°s 20 et 26, avec le charbon N. K. III, montre que les résultats sont les mêmes pour des électrolyses de 6 heures et de 24 heures. Comme à froid, on peut comparer entre eux des essais de durée différente, lorsqu'on opère avec le charbon. Ce n'est pas le cas lorsqu'on emploie le platine, les résultats sont alors différents, vu la marche particulière de l'électrolyse, pour des expériences de courte et de longue durée.

Nous avons vu que lorsqu'on électrolyse du sel pur, une plus faible partie du courant est employée à la formation d'oxygène actif que lorsque la solution renferme du calcium et du magnésium. Ce n'est pas que, dans le premier cas, l'attaque du charbon soit plus intense ; mais le dégagement d'oxygène gazeux est plus abondant. Dans l'électrolyse du sel impur, l'électrolyte devient acide par suite de la séparation des bases alcalino-terreuses ; le dégagement d'oxygène libre est ainsi rendu plus difficile, par contre son potentiel d'oxydation est plus élevé.

TABLEAU VIII

Désignation du charbon	N. K I	N. K. II	N. K. III	K. K. I	K. K. II	K. K. III	K. K. IV	K. K. V	K. K. VI	K. K. VII	Graphite de carbone
Rendement du courant % temp. ordinaire. Electrolyte = KCl 20 % . . .	63	58	61	57	59						
Rendement du courant %. Temp. = 60°. Electrolyte = NaCl 20 % (souillé de $MgCl^2$ et $CaCl^2$)	62	61	70	53	51		55	59			
Rendement du courant %. Temp. = 60°. Electrolytè = NaCl pur 20 % . . .	52		63			44	46	56	45	61	54

TABLEAU IX

Désignation du charbon	N. K. I	N. K. II	N. K. III	K. K. I	K. K. II	K. K. III	K. K. IV	K. K. V	K. K. VI	K. K. VII	Graphite de carbone
Attaque du charbon °/₀. Temp. ordinaire. Electrolyte = KCl 20 °/₀	8	11	9	14	19						
Attaque du charbon °/₀ à 60°. Electrolyte = NaCl impur 20 °/₀	24	25	14	31	40		34	27			
Attaque du charbon °/₀ à 60°. Electrolyte = NaCl pur 20 °/₀	24		12			41	37	27	31	20	16

La quantité de chlore gazeux formé a été, avec le chlorure pur, équivalente au maximum à 12 centimètres cubes $Na^2S^2O^3$ N/10.

L'attaque des divers charbons suit à peu près la même marche à froid et à chaud, mais dans ce dernier cas, les différences sont beaucoup plus accentuées. (Voir tab. IX.)

On remarque aussi, à chaud, qu'il se sépare beaucoup plus de poussières de charbon qu'à froid. Au bout de très peu de temps, l'électrolyte devient noir et opaque. Si on le laisse reposer, la solution devient de nouveau limpide et n'est plus colorée que par le chromate. Mais si, après l'expérience, on trempe dans de l'eau pure l'anode employée, cette eau se colore en brun foncé, des combinaisons organiques du carbone entrant en solution.

L'examen des solutions, au point de vue de l'acide carbonique qui y subsiste, nous a amenés à un résultat très important. A l'exception de l'expérience 21, la quantité d'acide carbonique dissous a toujours été très faible, la perte de courant qui en résulte varie entre 2 et 4 °/₀. On ne peut guère expliquer la perte de 23 °/₀ de l'expérience 21, qu'en admettant que l'électrolyte est devenu alcalin, par chloruration du charbon, et ainsi susceptible de retenir une plus forte proportion d'acide carbonique. Cette expérience est aussi caractérisée par la concentration anormale en hypochlorite. Mais lorsqu'on a employé de nouveau le même charbon (exp. 27), la chloruration a dû cesser, car il se dégageait alors de l'acide carbonique en abondance et la concentration en hypochlorite redevint normale. La perte totale résultant de la formation d'acide carbonique est, à peu près, la même dans les deux cas (25 °/₀ essai 21 et 27 °/₀, essai 27).

Même en admettant que les autres modes d'attaque du charbon (perte en travail du courant de 14 °/₀, essai 21) aient consisté uniquement en chloruration, ce qui n'est certainement pas le cas, la perte par formation d'acide carbonique serait encore double de la perte par chloruration. Mais si nous considérons qu'en général, la perte de courant par formation d'acide carbonique dissous n'est que de 2 à 4 °/₀ et que l'électrolyte dissout encore une certaine quantité d'acide carbonique, nous concluerons que dans tous les autres essais ces divers modes d'attaque ne consistent pas en une chloruration, mais en une oxydation.

Les observations faites ont une portée générale : l'attaque des charbons dans l'électrolyse des chlorures alcalins est une oxydation ; le produit principal en est l'acide carbonique. Il se forme aussi, en quantité notable, d'autres produits d'oxydation. Il existe aussi des charbons qui renferment des hydrocarbures susceptibles d'être chlorés. Dans ce cas, il semble que la chloruration puisse se faire plus facilement que l'oxydation. L'électrolyte pénètre la masse du charbon par suite de sa porosité, de sorte que, au moins au début, la surface offerte au chlore est très considérable. Il peut donc y avoir une formation assez grande de produits chlorés. Si donc, on observe ces charbons pendant le début de l'électrolyse, on peut facilement attribuer une grande importance à la chloruration.

L'opinion de Winteler n'est donc pas justifiée, lorsqu'il dit que les charbons artificiels, en général, sont susceptibles d'être chlorés et qu'il faut leur préférer les charbons de cornue pour l'électrolyse des chlorures alcalins.

J'ai aussi tenté de déceler des produits chlorés du carbone dans le charbon K. K. II. Je l'ai fait bouillir avec un mélange d'éther et de benzène. J'obtins ainsi une solution jaune qui, par évaporation, donna une résine de même couleur. Celle-ci, lavée soigneusement à l'eau, donnait avec l'oxyde de cuivre, à la flamme, la réaction du chlore. Mais cela ne suffit pas pour admettre que ce fût un produit chloré. elle pouvait, en effet, avoir retenu des traces de chlorure. Ce résidu résineux se combinait dans la flamme. Il était volatil avec une odeur très forte.

b) *Essais de longue durée.* — Dans les expériences que nous avons relatées jusqu'ici, on ne s'est pas occupé de la perte de poids des charbons au cours de l'électrolyse. La durée des essais n'était pas assez longue pour que cette détermination pût se faire exactement. Il fallait donc instituer des expériences comparatives permettant de déterminer, pour les diverses sortes de charbons, la fraction oxydée et la fraction séparée mécaniquement. Ces expériences devaient en outre permettre de se rendre compte si les charbons continueraient toujours à se comporter de la même façon.

Les essais ont été effectués avec des morceaux, déjà utilisés précédemment, des charbons N. K. I, N. K. III, K. K. III, K. K. IV et K. K. V. L'électrolyte, 1 litre d'une solution à 20 °/₀ NaCl, était contenu dans un récipient de verre recouvert d'un couvercle en bois à travers lequel passaient les électrodes. Les cinq cuves ainsi formées étaient placées dans un vase de fer contenant de l'eau à 60°. Les cuves électrolytiques étaient couplées en série et l'on poursuivit l'électrolyse pendant quatre jours et quatre nuits, sans interruption, avec une intensité de courant de 2,1 amp. L'eau évaporée pendan

l'expérience était remplacée de temps à autre. On profitait de cette évaporation pour agiter l'électrolyte. Au bout du laps de temps indiqué, le courant fut interrompu et les solutions recueillies et analysées. On détermina aussitôt l'hypochlorite, puis on laissa le tout reposer pendant une nuit.

Le lendemain matin, toutes les poussières de charbon s'étaient complètement déposées. La solution N. K. I. était faiblement brune, la solution N. K. III absolument claire ; les solutions des charbons artificiels étaient fortement colorées en brun.

Le dépôt de charbon N. K. III. était feuilleté ; pour les autres charbons, c'était une fine poussière.

Les anodes en charbon naturel étaient restées polies, mais celles en charbons artificiels s'étaien recouvertes d'un enduit charbonneux brun noir.

Pour continuer l'électrolyse, on remplit les cuves de liquide frais et on fit passer un courant de 4 ampères. On supprima alors le voltamètre et on cessa d'analyser la solution. Au bout de 104 ampères-heure, on dut supprimer le charbon K. K. III, dont la moitié était complètement rongée. 73 ampères-heures après, l'essai fut définitivement interrompu. Les charbons s'étaient beaucoup amincis, mais leur surface avait peu diminué. Le charbon K. K. IV, cependant, qui présentait au début des fissures, avait été fortement rongé le long de celles-ci et était, par places, troué de part en part.

On lava longuement et soigneusement les charbons à l'eau, puis on les sécha et on les pesa.

Les divers précipités furent filtrés, lavés, séchés et pesés. Ils consistaient uniquement en charbon inaltéré, sans combinaisons organiques. En les faisant bouillir avec de la soude, le liquide ne se colorait que très faiblement en brun.

Les observations faites au cours de cette expérience (N° 30) concordent avec les faits précédemment acquis. Cependant le rendement en oxygène actif est, en général, un peu faible. Cela peut provenir de ce que le dégagement gazeux n'était pas suffisant pour bien mélanger l'électrolyte ; il a pu ainsi se produire un appauvrissement très sensible en chlorure à l'anode. Mais d'une façon générale, l'allure du phénomène n'a pas changé.

Les charbons naturels, et le charbon N. K. III encore plus que le charbon N. K. I, ont été supérieurs aux autres, soit au point de vue du rendement en oxygène actif, soit au point de vue de la quantité de carbone oxydée ou séparée par désagrégation. Le charbon K. K. V se rapproche du charbon N. K. I en ce qui concerne le rendement en oxygène actif. Il avait donné un rendement légèrement supérieur pendant l'expérience de 24 heures, avec du chlorure de sodium pur (voir tab. VIII) Au point de vue de l'attaque chimique, conformément aux observations antérieures (voir tab. IX), il est inférieur aux charbons naturels. Plus mauvais encore le charbon K. K. III. Le charbon K. K. IV est le meilleur des charbons artificiels, à tous les points de vue.

Essai N° 30.

236,4 gr. Cu = 59,62 gr. O mis en liberté dans le voltamètre pendant la première partie de l'essai.

Désignation du charbon	N K. I	N. K. III	K. K. III	K. K. IV	K. K. V
Rendement en oxygène actif	48,4	56,3	39,5	44,2	47,6
Concentration en hypochlorite	0.68	0,79	0.83	0,56	0,71
Ampère-heure employés	376	376	303	376	376
Poids de l'anode avant l'expérience en grammes . .	57,8	54,4	60,3	65,0	37,4
» » après » » . . .	44,0	43,4	11,7	43,8	13.8
Perte de poids de l'anode en grammes	13,8	11,0	48,6	21,2	23,6
» dont poussière »	3,4	3,7	32.5	5,0	10,6
D'où poids de charbon dissous et gazéifié en grammes.	10,4	7,3	16,1	16,2	13,0
Rapport du poids de charbon dissous et gazéifié au poids de charbon désagrégé	1 : 0,33	1 : 0,51	1 : 2,02	1 : 0,31	1 : 0,82

La détermination de la fraction désagrégée du charbon nous donne un nouveau moyen de différentiation. Cette fraction varie de 3,4 gr. (N. K. I.) à 32,5 gr. (K. K. III). Le charbon K. K. V. donne une perte par désagrégation bien supérieure à celle des charbons de cornue ; par contre, le charbon K. K. IV. une perte très faible.

Si nous comparons le rapport des pertes par oxydation et par désagrégation, nous trouvons que c'est le charbon K. K. IV qui tient la tête.

c) *Le dégagement gazeux provoque-t-il la désagrégation ?* — Zellner et Winteler sont d'accord pour admettre que la porosité des charbons est funeste en ce sens que les gaz formés à l'intérieur de l'anode sont des agents de destruction mécanique.

Si ce point de vue était juste, lorsqu'on emploie des charbons comme cathodes, l'hydrogène formé devrait agir aussi de cette façon

Pour élucider ce point, j'ai employé le charbon K K. II. de structure assez poreuse, comme cathode, dans des conditions identiques à celles de l'expérience 30, en supprimant seulement l'addition de chromate.

Au bout de quatre jours d'électrolyse, il ne s'était pas séparé trace de charbon de l'anode On ne pouvait remarquer aucune modification à la surface, si ce n'est qu'une petite quantité d'oxyde d'aluminium qu'elle renfermait s'était dissoute puis reprécipitée dans le bain.

Ce fait montre qu'il ne faut considérer que comme une action restreinte la destruction mécanique de l'anode par les gaz qui se forment à l'intérieur de celle-ci. Ce n'est qu'une fois que le charbon est chi-

miquement attaqué qu'elle peut prendre quelque importance. C'est alors que les particules de carbone se séparent sous la double action de leur poids et du dégagement gazeux.

3. — *Essais avec diaphragme. Méthode expérimentale.*

La méthode expérimentale est, en gros, celle adoptée, dans leurs recherches, par Foerster et Jorre (1).

Les anodes sont constituées par des plaques de charbon de 0,6 c. d'épaisseur, 4,5 c. de large et 13 centimètres de long. En haut, elles étaient un peu plus épaisses et portaient un prolongement de 1 centimètre de diamètre. Au début des expériences, les anodes plongeaient de 11 centimètres dans l'électrolyte, de sorte que leur surface active était, en chiffres ronds, de 1 décimètre carré. Pour le charbon K. K. III la plaque ayant dû être prise un peu plus courte, on la choisit un peu plus large, de façon que la surface restât la même

L'intensité du courant n'a pas toujours été la même, aussi est-elle indiquée pour chaque essai.

Comme cuve électrolytique, on employait un récipient parallélipipédique en verre de 20 × 12,5 × 8,5 c., garni sur deux faces de deux lames de fer servant de cathodes. Entre celles-ci et recevant le liquide anodique, on plaçait un vase poreux de Pukall, haut de 16 centimètres, long de 11,0 c., large de 4,5 c. et dont les parois étaient épaisses de 0,4 c. Le vase poreux était fermé par un bouchon percé de trois trous. Par celui du milieu passait le prolongement de l'anode, le second laissait passer un tube de dégagement coudé à angle droit et le troisième, ordinairement obturé par une baguette de verre, permettait de faire passer un courant d'air dans l'appareil pour en chasser le chlore.

Au lieu d'employer la fermeture hydraulique préconisée par Foerster et Jorre, on se servait d'un tube en U renfermant un peu d'eau. On suit ainsi facilement les variations de pression, en particulier lors des prises d'essai des gaz. Une fois cette opération faite, on place la branche en U horizontale et le gaz se dégage sans contre-pression dans la chambre à chaux.

Les vases poreux employés avaient à peu près tous le même volume de pores, soit 20 °/₀ environ ; ils avaient été spécialement choisis dans une grande quantité d'autres vases.

Pour étudier à la fois plusieurs charbons et pour pouvoir les comparer, on couplait généralement plusieurs des cuves électrolytiques ainsi constituées en série.

Le volume de la solution cathodique était d'environ 800 centimètres cubes, celui de la solution anodique de 400 centimètres cubes.

On a d'abord employé le chlorure de potassium comme électrolyte et, ensuite, le chlorure de sodium. La concentration des solutions est indiquée pour chaque expérience. En général, la solution anodique était aussi concentrée que possible, la solution cathodique plutôt diluée.

La température du liquide était lue sur un thermomètre placé dans le compartiment cathodique.

En série, avec la cuve électrolytique, on plaçait un ampèremètre et un voltamètre. On mesurait, de temps à autre, la tension aux bornes avec un voltamètre.

Nous nous en référons au travail de Foerster et Jorre pour ce qui concerne les analyses des gaz et l'absorption du chlore dans une chambre à chaux spéciale. Nous remarquerons seulement que, pour les analyses, il suffit ordinairement de recueillir le chlore dans une burette renfermant une solution de sel marin. On peut négliger la quantité de chlore qui passe à l'état d'hydrate.

Des expériences ont été effectuées, soit à la température ordinaire, soit entre 40 et 70°. Dans ce dernier cas, la solution cathodique attaque si fortement le diaphragme qu'il se produit des troubles enlevant aux résultats obtenus une signification rigoureuse. Nous ne parlerons donc d'abord que des essais à la température ordinaire.

Essai N° 31.

Anode : N. K. I. et K. K. I. Température : 24-26°.
Intensité de courant : 2 ampères ; densité : au diaphragme, 0,007 amp./cm² ; à l'anode, 0,02 amp./cm².
Tension : N. K. I, 3,6 à 3,7 volts ; K. K. I, 3,8 à 4,3 volts.
La solution cathodique renfermait, au début, 212 grammes KCl par litre.
La solution anodique renfermait, au début, 272 grammes KCl par litre.

Variation totale dans la composition de la solution cathodique et rendement en alcali

Désignation du charbon	Volume de la solution cathodique		Molécule-gramme de chlorure par litre		Quantité d'alcali formé		Cuivre déposé dans le voltamètre (grammes)	Rendement en alcali °/₀
	avant l'essai (cm³)	après l'essai (cm³)	avant l'essai	après l'essai	total gramme	Molécule-gramme par litre		
N. K. I	800	820	2,84	—	76,3	1,66	59,1	73,0
K. K. I	800	840	2,84	—	78,2	1,67	59,1	74,

(1) *Zeits. f. anorg, ch.*, **23**, 204.

VARIATION TOTALE DANS LA COMPOSITION DE LA SOLUTION ANODIQUE

Désignation du charbon	Volume de la solution anodique		Molécule gramme de chlorure par litre		Oxygène actif par 100 centimètres cubes	
	avant l'essai (cm³)	après l'essai (cm³)	avant l'essai	après l'essai	à l'état de chlorate (grammes)	à l'état d'hypochlorite (grammes)
N. K. I	400	270	3,64	1,10	0,482	0,082
K. K. I	400	240	3,64	1,31	0,150	—

COMPOSITION DES GAZ FORMÉS A L'ANODE

Temps depuis le début de l'électrolyse	CO^2 %		O %	
	N. K. I	K. K. I	N. K. I	K. K. I
3 heures	2,7	1,4	0,6	0,8
5 »	2,5	1,2	0,9	0,7
8 »	2,8	4,2	2,2	1,4
23 »	7,6	10,6	4,5	2,2
24 »	7,6	12,8	6,2	2,0

ESSAI N° 32.

Anode : N. K. I et K. K. II. Température : 21 à 25°.

Tension : N. K. I, 3,6 à 3,7 volts ; K. K. II, 3,6 à 4,0 volts.

Sauf cela, mêmes conditions expérimentales que dans l'essai N° 31.

VARIATION TOTALE DANS LA COMPOSITION DE LA SOLUTION CATHODIQUE ET RENDEMENT EN ALCALI

Désignation du charbon	Volume de la solution cathodique		Molécule-gramme de chlorure par litre		Quantité d'alcali formé		Cuivre déposé dans le voltamètre (grammes)	Rendement en alcali %
	avant l'essai (cm³)	après l'essai (cm³)	avant l'essai	après l'essai	total gramme	Molécule-gramme par litre		
N. K. I	800	835	2,84	—	73,9	1,58	57,3	73,9
K. K. II	800	840	2,84	—	75,5	1,60	57,3	74,4

VARIATION TOTALE DANS LA COMPOSITION DE LA SOLUTION ANODIQUE

Désignation du charbon	Volume de la solution anodique		Molécule gramme de chlorure par litre		Oxygène actif par 100 centimètres cubes	
	avant l'essai (cm³)	après l'essai (cm³)	avant l'essai	après l'essai	à l'état de chlorate (grammes)	à l'état d'hypochlorite (grammes)
N. K. I	400	280	3,64	1,02	0,449	0,099
K. K. II.	460	270	3,64	1,12	0,205	0,054

COMPOSITION DES GAZ FORMÉS A L'ANODE

Temps depuis le début de l'électrolyse	CO^2 %		O %	
	N. K. I	K. K. II	N. K. I	K. K. II
1 heure	1,4	0,8	0,3	0,1
3 »	1,6	0,7	0,4	0,0
5 »	1,8	1,0	0,9	0,2
19 »	3,8	8,0	4,0	1,3
22 »	5,2	12,0	5,2	1,1
24 »	6,6	16,0	5,6	1,3

En général, nos résultats expérimentaux concordent avec ceux de Foerster et Jorre Le fait que nous avons employé des volumes de liquide beaucoup plus faibles que ces auteurs a naturellement eu une influence un peu fâcheuse. Nous obtenions en peu de temps une concentration en alcali suffisamment élevée pour que la diffusion des ions OH dans le compartiment anodique devînt assez considérable. On diminue ainsi le rendement en alcali tout en augmentant la proportion des combinaisons oxygénées du chlore La solution anodique s'appauvrissait en chlorure, ce qui favorise le dégagement d'oxygène et d'acide carbonique.

Dans l'essai N° 21, on a comparé au charbon de cornue N. K. I. le charbon artificiel K. K. I. qu'on avait reconnu susceptible d'être chloré.

Pour les analyses de gaz. on commençait par la prise d'échantillon et l'analyse du gaz de l'anode K. K. I. Cette opération demandait environ 1/4 d'heure ; on passait ensuite à l'autre anode. Dans les expériences suivantes, on a toujours aussi commencé les analyses par le charbon le plus mauvais.

Pour le charbon N. K. I, l'oxygène hypochloreux était à l'état d'acide hypochloreux libre. La solution anodique K. K. I ne renfermait pas d'hypochlorite, mais elle était N/5 en acide chlorhydrique.

Le rendement en alcali est à peu près le même dans les deux cas, ce qui est compréhensible, la nature du charbon ne pouvant influer que sur les phénomènes qui se passent à l'anode.

La composition des gaz anodiques est très variable suivant la nature du charbon. L'anode K. K. I qui ne donnait que peu de CO^2 au début, en donne, à la fin, 5 % de plus que l'anode N. K. I, par contre, le dégagement d'oxygène est plus abondant à cette dernière.

Comme on pouvait s'y attendre, le charbon K. K. I a subi une chloruration, la solution anodique est, de ce chef, devenue acide et l'acide hypochloreux n'a plus pu subsister. Il s'est donc aussi formé peu de chlorate.

L'acide chlorhydrique formé avait dissous une certaine quantité d'alumine du charbon K. K. I, par neutralisation du liquide anodique, l'alumine fut précipitée de nouveau.

L'essai N° 32 montre comment s'est comporté, en comparaison du charbon N. K. I, le charbon K. K. II peu susceptible d'être chloré. L'électrolyse donne à peu près les mêmes résultats que l'expérience précédente pour le charbon N. K. I.

Au début, l'anode K. K. II fournit, de nouveau, moins d'acide carbonique que l'anode N. K. I, mais à la fin, elle en donne même plus que l'anode K. K. I dans l'essai N° 31. Le dégagement d'oxygène reste faible.

Le charbon K. K. II n'a pas dû être chloré, car il s'est formé des quantités notables de chlorate et d'hypochlorite, la moitié environ de ce que fournit le charbon de cornue. On ne peut dire si cela provient d'une faible chloruration ou seulement de l'oxydation plus forte.

De même que pour les expériences précédentes, celle-ci ne pouvaient permettre de juger des qualités des charbons que par une durée un peu considérable. On a donc effectué l'essai comparatif 33 sur les charbons N. K. I, N. K. II, K. K. III et K K. V, en partant des mêmes principes qui nous avaient déjà guidés pour les expériences sans diaphragme.

L'expérience dura 5 jours, à la fin de chaque jour on séparait les cuves électrolytiques, on enlevait les solutions et on les remplaçait par des solutions fraîches. Pour pouvoir employer une plus forte intensité de courant sans appauvrir par trop les solutions anodiques, il fallait préparer celles-ci à aussi forte concentration que possible ; on a donc remplacé le chlorure de potassium par du sel marin. La concentration en alcali obtenue est supérieure à 2 molécules-grammes par litre, ce qui est supérieur à la moyenne considérée comme la plus favorable en pratique. Mais on rend ainsi plus évidentes les différences existant entre les charbons.

En général, on ne devait faire que de temps à autre l'analyse des gaz formés à l'anode. Mais pour pouvoir se faire une idée nette du travail fourni par le courant, on détermina le rendement en chlore pendant le quatrième jour d'expérience. On recueillit tout le chlore formé dans des solutions de soude et on chassa, par un courant d'air, dans les mêmes solutions, le chlore resté dans le compartiment anodique.

Ce n'est qu'une fois le rendement en chlore et l'oxygène actif du liquide anodique déterminés qu'on a pu établir la répartition du travail du courant. Les analyses des gaz nous permettent bien de comparer les quantités d'oxygène, d'acide carbonique et de chlore formées. Mais si tous les compartiments anodiques ne dégagent pas, en même temps, la même quantité de chlore, il se produit des variations qui enlèvent de l'exactitude aux comparaisons. Mais si l'on connaît le rendement en chlore et les proportions moyennes d'acide carbonique et d'oxygène mélangées au chlore — proportions qu'on obtient par nterpolation des résultats analytiques — le calcul est simple. On sait qu'un volume de O ou de CO^2

correspond à deux volumes de chlore et l'on peut calculer les pertes de courant provenant de la formation de ces gaz. La composition des gaz anodiques n'ayant pas été déterminée le quatrième jour, on l'a remplacée par la moyenne des analyses des jours précédents et suivants.

Essai N° 33.

Température 20° à 23°. Anode : N. K. I, N. K. II, K. K. III et K. K. V. Tension 4,5 à 5,0 volts. Intensité de courant 3 ampères. Densité : au diaphragme 0,01 amp./cm² ; à l'anode 0,03 amp./cm²

La solution cathodique renferme, au début, 195 grammes NaCl par litre.

La solution anodique renferme, au début 296 grammes NaCl par litre.

Volume de la solution cathodique, le premier jour 850 centimètres cubes, les autres jours 800 c. cubes.

Volume de la solution anodique, 400 centimètres cubes.

Ordre des analyses des gaz : K. K. III, K. K. V, N. K. I, N. K. II.

1er jour d'expérience. — Composition des gaz formés a l'anode

Désignation des charbons		N. K. I	N. K. II	K. K. III	K. K. V
Au bout de 4 heures	CO^2 %	1,3	1,3	1,5	1,2
	O »	2,7	3,1	0,5	2,1
	Cl »	96,0	95,7	98,0	96,7
Au bout de 5 heures 1/2	CO^2 %	1,7	1,5	2,9	1,6
	O »	4,1	4,4	1,0	1,3
	Cl »	94,2	94,1	96,1	97,1
Au bout de 23 heures	CO^2 %	5,4	5,3	13,6	7,0
	O »	11,1	12,7	3,7	8,7
	Cl »	84,5	82,0	82,7	84,3

Analyse des solutions cathodiques

Désignation des charbons	N. K. I	N. K. II	K. K. III	K. K. V
Grammes Cu précipités dans le voltamètre	81,5	81,5	81,5	81,5
Grammes NaOH formés	66,2	67,6	69,2	69,4
Molécules-gr. NaOH par 1 000 c. c.	2,12	2,19	2,12	2,09
Rendement %	64,3	65,7	67,2	67,4

Analyse des solutions anodiques

Désignation des charbons	Volume de la solution anodique		Molécules grammes de chlorure par litre		Oxygène actif grammes par 100 c. cubes
	avant l'essai	après l'essai	avant l'essai	après l'essai	
N. K. I	400 cent. cubes	345 cent. cubes	5,06	2,91	0,108
N. K. II	400 »	345 »	5,06	2,92	0,143
K. K. III	400 »	300 »	5,06	2,49	0,141
K. K. V	400 »	300 »	5,06	2,63	0,133

2e jour d'expérience. — Composition des gaz formés a l'anode

Désignation des charbons		N. K. I	N. K. II	K. K. III	K. K. V
Au bout de 4 heures	CO^2 %	2,4	2,0	3,3	2,1
	O »	2,2	1,8	0,7	2,0
	Cl »	95,4	96,2	96,0	95,9
Au bout de 19 heures	CO^2 %	5,6	6,0	15,2	8,8
	O »	8,9	10,4	3,5	6,2
	Cl »	85,5	83,6	81,3	85,0
Au bout de 23 heures	CO^2 %	7,6	8,3	20,5	14,1
	O »	10,2	11,6	1,5	6,1
	Cl »	82,0	80,1	78,0	79,8

Analyse des solutions cathodiques

Désignation des charbons	N. K. I	N. K. II	K. K. III	K. K. V
Grammes Cu précipités dans le voltamètre	91,6	91,6	91,6	91,6
Grammes NaOH formés	78,0	75,9	77,4	81,1
Molécules-gr. NaOH par 1 000 c. c.	2,36	2,24	2,34	2,24
Rendement %	67,5	65,6	66,9	70,1

3e jour d'expérience. — Composition des gaz formés a l'anode

Désignation des charbons		N. K. I	N. K. II	K. K. III	K. K. V
Au bout de 19 heures	CO^2 %	5,3	7,5	15,3	8,9
	O »	7,7	7 4	2,3	5,7
	Cl »	87,0	85,1	82,4	85,4
Au bout de 23 heures	CO^2 %	7,0	7,5	22,2	12,3
	O »	9,2	8,9	0,9	5,9
	Cl »	83,8	83,6	76,9	81,8

Analyse des solutions cathodiques

Désignation des charbons	N. K. I	N. K. II	K. K. III	K. K V
Grammes Cu précipités dans le voltamètre	87,0	87,0	87,0	87,0
Molécules grammes NaCl par litre avant l'essai	3,33	3,33	3,33	3,33
Molécules-grammes NaCl par litre après l'essai	2,61	2,29	2,56	2.58
Grammes NaOH formés	77,5	74,2	73,2	75,2
Molécules-gr. NaOH par 1 000 c. c.	2,16	1,94	2,22	2,14
Rendement	70,5	67,5	66,6	68,4

Analyse des solutions anodiques

Désignation des charbons	Volume de la solution anodique		Molécules-grammes NaCl par litre		Oxygène actif grammes par 100 cent. cubes	
	avant l'essai	après l'essai	avant l'essai	après l'essai	à l'état de chlorate	à l'état d'hypochlorite
N. K. I	400 c. cubes	265 c. cubes	5,06	2,20	0,960	0,104
N. K. II	400 »	290 »	5,06	2,43	1,019	0,117
K. K. III	400 »	270 »	5,06	1,60	0,574	0,038
K. K. V	400 »	278 »	5,06	2,24	0,802	0,104

4e jour d'expérience. — Analyse de la solution cathodique

Désignation des charbons	N. K. I	N. K. II	K. K. III	K. K. V
Grammes Cu précipités dans le voltamètre	86,8	86,8	86,8	86,8
Molécules grammes NaCl par litre avant l'essai	3,33	3,33	3,33	3,33
Molécules-grammes NaCl par litre après l'essai	2,62	2,66	2,61	2,68
Grammes NaOH formés	76,1	74,9	73,2	77,6
Molécules-gr. NaOH par 1 000 c. c.	2,26	2,28	2,23	2,23
Rendement %	67,8	66,8	65,2	69,1

Répartition du travail du courant

Désignation des charbons	N. K. I	N. K. II	K. K. III	K. K. V
Rendement en chlore %	69	69	66	70
Perte % par formation de O actif dans la solution anodique	14	14	3	13
Perte % par dégagement d'oxygène gazeux	8	7	2	5
Perte % par formation d'acide carbonique	6	7	17	10
Perte % par autres modes d'attaque de l'anode	3	3	12	2

Analyse de la solution anodique

Désignation des charbons	Volume de la solution anodique		Molécules-grammes NaCl par litre		Oxygène actif grammes par 100 cent. cubes	
	avant l'essai	après l'essai	avant l'essai	après l'essai	à l'état de chlorate	à l'état d'hypochlorite
N. K. I	400 cent. cubes	295 cent. cubes	5,06	2,47	0,955	0,106
N. K. II	400 »	320 »	5,06	2,37	0,842	0,105
K. K. III	400 »	338 »	5,06	2,36	0,144	0,047
K. K. V	400 »	250 »	5,06	2,26	0,804	0,098

5e jour d'expérience. — Composition des gaz formés a l'anode

Désignation des charbons		N. K. I	K. K. III	K. K. V
Au bout de 4 heures	CO^2 %	2,6	3,1	3,0
	O »	2,3	0,6	1,8
	Cl »	95,1	96,3	95,2
Au bout de 21 heures	CO^2 %	5,5	19,2	10,8
	O »	9,8	2,2	6,0
	Cl »	84,7	78,6	83,2
Au bout de 24 heures	CO^2 %	6,5	25,1	13,0
	O »	11,0	3,0	6,3
	Cl »	82,5	71,9	80,7

Perte de poids des charbons au cours de l'essai 33.

Désignation des charbons	N. K. I	N. K. II	K. K. III	K. K. V
Ampères-heures utilisés	363	291	363	363
Perte de poids en grammes	8,9	17,3	68,3	13,5

Les erreurs expérimentales sont naturellement assez considérables dans ce genre d'essais mais elles permettent cependant d'atteindre le but cherché.

Les rendements en alcali sont suffisamment concordants pour tous les charbons. Le rendement a un peu diminué dans l'essai 33 (Cf. 31 et 32), d'abord parce que l'on a opéré avec une plus forte concentration en alcali, ensuite parce que l'on a remplacé le chlorure de potassium par le chlorure de sodium. La différence des vitesses des ions $\overset{+}{K}$ et $\overset{+}{Na}$ conduit à une perte d'hydroxyle plus considérable.

L'examen des gaz anodiques montre que pendant les premières heures d'électrolyse tous les charbons donnent à peu près aussi peu d'acide carbonique les uns que les autres. Mais à mesure que se poursuit l'électrolyse, les divergences s'accroissent. Les deux charbons de cornue sont très voisins. Près d'eux on peut placer le charbon K. K. III. Le charbon K. K. V est beaucoup plus mauvais. En tous cas, le dégagement d'acide carbonique aux charbons artificiels provoque une diminution de la teneur en oxygène libre. La somme des volumes de ces deux gaz est à peu près égale pour les charbons N. K. I, N. K. II et K. K. III ; elle est plus forte pour le charbon K. K. V et la différence augmente au cours de l'électrolyse.

Ni les charbons naturels ni le charbon K. K. III ne perdent de leurs propriétés au cours de l'électrolyse, tandis qu'on peut remarquer ce fait pour le charbon K. K. V.

On est en droit de comparer les charbons d'après les données résultant des analyses des gaz car la détermination du rendement en chlore, effectuée le 4e jour, a montré que les quantités de chlore produites par chaque cuve étaient approximativement égales.

Dans tous les liquides anodiques on trouve constamment de l'oxygène actif, à l'état de chlorate ou d'hypochlorite. Cela confirme les résultats de Fœrster et Sorre et montre que ce n'est exceptionnellement que la solution anodique, lorsqu'on effectue l'électrolyse à froid et avec un diaphragme, renferme de l'acide chlorhydrique comme l'a observé Winteler.

Le premier jour d'expérience, la concentration en hypochlorite est à peu près la même pour tous les charbons. C'est encore vrai le 3e et le 4e jour pour les charbons N. K. I, N. K II et K. K. III, tandis que pour le charbon K. K. V, la concentration en hypochlorite et en chlorate a beaucoup diminué.

Comme, par suite des conditions d'expérience, il passait beaucoup d'ions $\overline{OH}$ à travers le diaphragme, l'oxygène hypochloreux n'existe pas exclusivement à l'état d'acide hypochloreux. 1/4 du total existait comme hypochlorite pour les charbons N. K. I, N. K. II et K. K. V. La solution anodique était basique pour le charbon K. K. III. On crut d'abord que cela provenait d'un défaut quelconque et l'on intervertit les cuves des charbons N. K. II et K. K. III. Mais on retrouva un résultat identique. Or, comme il se dégageait toujours du chlore malgré la réaction alcaline du liquide, il faut admettre qu'il s'était formé une couche à réaction acide au voisinage de l'anode. La teneur en alcali n'était pas constante. Le premier jour, 5 centimètres cubes de la solution anodique équivalaient à 10,7 c. c. d'acide décime normal, le 3e jour à 4,2 c. c., le 4e jour à 24,2 c. c. On employait la phénolphtaléine comme indicateur ; par suite de la coloration brune de la solution anodique le virage était difficile à observer.

L'attaque des charbons est rendue tangible par le fait qu'il se dépose continuellement des poussières sur le fond du récipient et que la surface des anodes se ronge continuellement. Les bords sont surtout attaqués, aussi la surface diminue-t-elle constamment. Le charbon K. K. III, qui avait aussi beaucoup perdu de poids pendant l'essai 30, n'avait plus, à la fin de l'essai, que 1/3 de sa surface primitive ; la surface des autres charbons, moins fortement attaqués, avait beaucoup moins diminué. Comme le liquide diminue constamment dans le compartiment anodique et que, par conséquent, les anodes plongent de moins en moins dans la solution, elles sont plus fortement détruites par leur partie inférieure. Le charbon N. K. II avait été chose surprenante, tellement coupé un peu au-dessous du niveau du liquide qu'il se rompit le 4e jour et devint inutilisable. En lavant à l'eau les charbons avant de les peser, il se forma toujours un liquide brun foncé.

La solution anodique K. K. III avait constamment pris cette coloration ; la solution K. K. V était faiblement colorée, les solutions N. K. I et N. K. II incolores. En laissant les liquides longtemps en contact avec les particules désagrégées, ils se coloraient tous en brun.

La répartition du travail du courant que nous avons établie montre que, soit pour le rendement en chlore, soit pour la perte de travail, résultat de la formation d'oxygène actif en solution, les charbons N. K. I, N K. II et K. K. V sont presque identiques. Le rendement en chlore est inférieur de 3 °/0 et l'oxygène actif de 11 °/0 pour le charbon K. K. III.

Ainsi, dans l'électrolyse avec diaphragme comme dans l'électrolyse sans diaphragme, l'acide carbonique ne constitue pas l'unique produit d'oxydation du charbon. Il se forme d'autres combinaisons qu'on trouverait, sans doute, dans les composés bruns produits. L'acide carbonique est cependant le produit principal de l'oxydation.

3. — *Conclusions de ce chapitre.*

Les résultats des expériences que nous venons de relater sont les suivants :

L'attaque des charbons, durant l'électrolyse des chlorures alcalins, est surtout une oxydation. Ce n'est que pour certains charbons qu'il se produit une chloruration partielle. Encore celle-ci n'a-t-elle pas grande importance. Le produit principal de l'oxydation des anodes de charbon est l'acide carbonique.

A côté de la destruction par combustion, le charbon s'altère par désagrégation en particules inaltérées. Ce second mode peut, pour certains charbons, avoir plus d'importance que le premier.

Il existe, en général, une certaine concordance entre les façons dont se comportent les charbons dans les électrolyses avec et sans diaphragme Ce fait était à prévoir, les deux processus ne présentant pas de différence fondamentale mais seulement une différence de degré. Le tableau X résume ces faits pour quatre sorte de charbons.

TABLEAU X

Désignation du charbon	N. K. I	K. K. III	K. K. V	K. K. IV
Attaque °/0, sans diaphragme à 60°	24	41	27	37
» » » à 20°	9	29	12	—
Perte en grammes de charbon, pour 100 ampères-heures, sans diaphragme à 60°	3,63	16,0	6,21	5,58
Perte en grammes de charbon, pour 100 ampères-heures, sans diaphragme à 20°	2,45	18,8	3,72	—

(*A Suivre*).

FERMENTATIONS

Etudes sur la trempe.

Par **MM. Bleisch et Wiel.**

(*Zeitschrift für gesammte Brauwesen*, 1902, p. 17.)

De nombreux travaux ont été faits déjà relativement à la trempe de l'orge, et l'étude des transformations qui s'y produisent est à peine ébauchée. Il s'agit, en effet, de phénomènes des plus complexes; il faudra certainement recourir à des recherches micro-chimiques très délicates pour faire progresser nos connaissances sur le mécanisme de la trempe.

On a déjà montré souvent qu'après une durée de trempe voisine de 50 heures, mais variant avec l'orge et l'eau, l'augmentation en poids du grain devient très faible ; si donc l'on prolonge la trempe au delà de ce temps, c'est pour obtenir la répartition convenable de l'eau dans les tissus et réaliser l'état physique correspondant à la trempe complète du praticien.

Quant à la manière dont l'eau pénètre dans le grain, deux hypothèses peuvent être faites : ou bien, l'entrée a lieu plus ou moins régulièrement par les extrémités du grain, ou bien, il existe des tissus qui permettent une imbibition plus rapide que d'autres.

Holzner, en 1896, avait indiqué que l'eau entrait par les débiscences entre les enveloppes aux extrémités du grain ; en essayant de vérifier cette idée, avec des grains entiers et de l'eau teinte avec une couleur d'aniline, on n'a obtenu aucun résultat, comme on pouvait s'y attendre. Mais si on répète la même expérience avec des grains, coupés suivant diverses directions, on constate toujours que tout se passe comme si les tissus voisins du sillon, et les tissus externes, prenaient l'eau plus rapidement que les portions de l'amande situées des deux côtés du sillon. Cependant, en essayant de vérifier cela, par l'emploi d'eau additionnée de ferrocyanure de potassium, par exemple, dans l'espoir de pouvoir suivre le chemin suivi par l'eau à l'aide d'un sel de fer, on n'a pas obtenu de résultat ; au contraire, dans toutes les recherches, on a reconnu que la pointe et la base du grain s'humectaient rapidement.

Dans le grain non trempé, la réaction des diastases, par la teinture de gaïac et l'eau oxygénée, se manifeste d'abord dans les portions où se ferait le plus aisement, d'après nos observations, la pénétration de l'eau. A mesure que la trempe avance, la zone colorée en bleu s'étend, mais d'une manière irrégulière, car les parties voisines du scutellum et de l'embryon sont toujours plus fortement teintées; et la couleur diminue progressivement jusqu'à la pointe du grain.

On a indiqué dans l'orge l'existence de deux enzymes préexistants, l'un saccharifiant, l'autre liquéfiant l'amidon ; nous avons cherché sans résultat à mettre en évidence l'enzyme protéolytique.

Au point de vue quantitatif, l'enzyme liquéfiant, que nous avons étudié d'après la méthode de teinture modifiée (*Z. für. ges. Brauw.*, 1886, p. 330), se trouve en dose très faible. Au contraire, l'enzyme saccharifiant existe en grande quantité dans l'orge crue ; en le représentant par le pouvoir fermentant, on a trouvé en effet comme pouvoir fermentatif rapporté à la matière sèche :

Orge de Souabe	29,07
Basse-Bavière	39,46
Haute-Bavière	32,01
Haut-Palatinat	47,23

Pendant la trempe, nous avons constaté que ni l'enzyme liquéfiant, ni l'enzyme saccharifiant ne passent en proportion sensible dans l'eau de trempe, et nous n'avons pas pu déceler non plus l'enzyme protéolytique, ni dans l'eau, ni dans l'orge trempée.

Il n'y a pas de différences sensibles dans les variations subies par les enzymes liquéfiant et saccharifiant.

Pour le pouvoir fermentatif, on a obtenu suivant la durée de trempe et pour la matière sèche :

	Orge	24 heures de trempe	48 heures de trempe	72 heures de trempe	96 heures de trempe
Souabe	29,07	22,52	21,96	17,07	19,06
Bavière	47,07	32,01	35,86	36,27	34,11
Palatinat	24,67	19,40	11,43	13,47	34,42

Il y a donc décroissance, puis augmentation ; et s'il y a un épurement de l'enzyme, on a aussi certainement une nouvelle formation pendant la trempe.

Pour déterminer l'influence que peut exercer, sur les enzymes, la méthode de trempe, c'est à-dire l'aération ou la non-aération, on a fait les expériences suivantes :

L orge I, ayant pour la matière sèche un pouvoir fermentatif de 47,23, donne 50,28 après la trempe ordinaire et 47,42 après la trempe dans une atmosphère d'hydrogène ; pas de différence pour le pouvoir liquéfiant.

L'orge II, donne de même 44,75 avant trempe ; 27,96 avec trempe ordinaire et 25,82 avec trempe dans une atmosphère d'hydrogène.

D'autre part, sur une orge III, on fait la trempe 72 heures : 1° à la façon habituelle sous l'eau avec des changements d'eau ordinaire ; 2° dans l'eau privée d'air et avec une atmosphère d'hydrogène ; 3° avec aération, 14 heures dans l'eau et 10 heures sans eau. L'orge III a un pouvoir fermentant de 36,36 et on obtient :

	Trempe habituelle	Trempe sans air	Trempe avec aération
Après 24 heures	35,45	34,92	44,02
» 48 »	33,61	36,08	47,36
» 72 »	46,23	46,71	62,38 (1)

Pas de différence pour le pouvoir liquéfiant.

Il résulte de là que l'aération n'a pas d'influence spéciale sur les enzymes liquéfiant et saccharifiant ; par conséquent, pendant la trempe, les deux enzymes ne sont pas modifiés et l'aération pendant la trempe est inutile.

Nous avons étudié ensuite la respiration pendant la trempe de l'orge ; on trouve dans la littérature plusieurs indications d'une respiration de l'orge sous l'eau, avec formation de gaz carbonique, mais sans qu'on fournisse aucun chiffre.

Nous avons cherché à déterminer la quantité de gaz carbonique dégagé avec et sans aération, sous l'eau et sans eau.

L'orge étant en trempe dans une fiole d'Erlenmeyer, on faisait passer dans cette fiole, et au fond un courant d'air privé de CO^2, et on faisait barboter les gaz sortant de la fiole dans une solution d'hydrate de baryte titrée par rapport à l'acide oxalique.

L'eau employée à la trempe avait été privée d'acide carbonique par ébullition, et la température pendant la trempe maintenue à 8°R. Pour chaque essai on prenait 200 grammes orge et 400 centimètres cubes eau et la durée de l'essai était de 6 heures.

Entre chaque expérience on trempait dans l'eau et on faisait les changements d'eau avant de commencer une série de dosages, pour éliminer le gaz carbonique retenu par l'eau précédente.

Les tableaux suivants donnent les quantités de gaz carbonique en milligrammes produites en 6 heures avec et sans aération.

a) Trempe sous l'eau.

	Orge Bavière		Orge Souabe	
	Non aérée	Aérée	Non aérée	Aérée
0-7 heures	30,4	38,4	30,0	30,3
24-31 »	80,1	84,9	86,4	105,4
48-54 »	123,6	183,0	105,6	136,0
72-78 »	212,4	248,0	154,0	180,2

b) Trempe dans l'eau, non aérée, ou aérée à sec par intervalles.

	Orge Bavière		Orge Souabe	
	Non aérée	Aérée	Non aérée	Aérée
14-20 heures	51,6	129,0	52,8	88,8
38-44 »	117,0	147,2	93,6	129,0
64-70 »	182,0	220,8	151,0	178,0

Le dégagement de gaz carbonique augmente donc avec la durée de trempe et il est très important à la fin de la trempe. Cette production est plus intense avec aération, mais les écarts entre une orge trempée dans l'eau, et cette même orge aérée sont faibles et très inférieures à ce qu'on pouvait attendre.

Pour la respiration de l'orge, il faut distinguer entre celle qui se produit sous l'influence directe de l'oxygène et la respiration intra-moléculaire qui a lieu quand l'oxygène est rare ou manque entièrement. Cette dernière respiration peut être dans certains cas plus énergique que l'autre.

Même dans la trempe habituelle sous l'eau, la respiration augmente avec la durée de trempe, il ne peut donc être question, comme on l'a dit, d'une suspension de la vie ou même d'une asphyxie du grain, dans la trempe sous l'eau. Les expériences précédentes montrent que sous l'eau, la respiration du grain et ses transformations sont très actives.

Considérons maintenant l'influence de la trempe sur la germination. On sait depuis longtemps que l'orge pique d'autant plus tardivement au germe que la trempe dans l'eau a été plus longue, c'est-à-dire qu'une longue trempe dans l'eau retarde la germination. De même, on sait qu'une trempe de six heures suffit pour que l'on obtienne la germination de tous les grains susceptibles de piquer.

(1) Nous nous demandons, en présence de la conclusion de l'auteur, si le chiffre 62,38 ne répond pas à une faute d'impression. Car une différence de 35 % au profit de l'orge aérée nous paraît plutôt sensible. (Note du Trad.)

Dans une première série, on a donné les résultats de l'essai de germination en $^0/_0$ après 6 heures de trempe. Dans la suivante, les mêmes $^0/_0$ de germes après des durées de trempe croissante et une dessiccation d'abord à l'air, puis à 25° centigrades, puis une nouvelle trempe de 6 heures. Nous avons choisi une orge avec une bonne énergie germinative et une autre avec une mauvaise.

ORGE I (énergie germinative 97 $^0/_0$. — Pouvoir germinatif 98 $^0/_0$)

	Germes $^0/_0$ après				Energie germinative (3 jours) $^0/_0$	Pouvoir germinatif (8 jours) $^0/_0$
	14 heures	23 heures	38 heures	47 heures		
6 heures de trempe	41,7	37,2	14,0	1,2	97,0	98,0
24 heures de trempe et séchée . .	93,5	1,4	1,2	0,2	97,0	97,7
48 » » » . .	87,2	6,2	2,2	0,0	96,5	98,2
72 » » » . .	77,5	10,5	3,5	0,1	95,2	96,0

ORGE II (énergie germinative 90,7 $^0/_0$. — Pouvoir germinatif 94 $^0/_0$)

	Germes $^0/_0$ après				Energie germinative (3 jours) $^0/_0$	Pouvoir germinatif (8 jours) $^0/_0$
	14 heures	23 heures	38 heures	47 heures		
6 heures de trempe.	7,7	59,5	19,7	0,7	90,7	94,0
24 heures de trempe et séchée . .	65,7	18,7	6,0	1,0	93,0	94,5
48 » » » . .	31,2	43,2	14,5	0,7	91,0	93,2
72 » » » . .	12,7	42,2	21,0	5,0	86,0	92,0

La germination a, dans les deux cas, dégénéré par une prolongation de la trempe, mais l'énergie germinative et le pouvoir germinatif ont peu varié. Le retard a été plus grand pour l'orge II dont l'énergie germinative est plus faible.

Nous examinons maintenant comment se comporte la germination quand la trempe a eu lieu en l'absence complète d'air. Pour cela on a trempé deux échantillons de la même orge : l'un à la façon habituelle, l'autre dans de l'eau bouillie et avec une atmosphère d'hydrogène ; les deux pendant 50 heures. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant, en germes $^0/_0$.

	Orge I		Orge II	
	Trempe ordinaire	Trempe sans air	Trempe ordinaire	Trempe sans air
Après 1 jour	76,3	58,3	86,0	86,6
» 2 jours	6,3	15,1	9,6	8,2
» 3 »	3,5	5,3	1,6	2,6
» 4 »	1,0	4,5	0,6	0,1
» 5 »	0,4	1,2	0,4	1,5
Total.	87,7 $^0/_0$	84,4 $^0/_0$	98,2 $^0/_0$	98,5 $^0/_0$

Cela montre que l'absence d'air peut gêner une orge à faible pouvoir germinatif, mais non celle dont l'énergie germinative est forte.

De tout ce qui précède il suit que la seule relation entre la trempe et la germination consiste en ce qu'il faut, pour la germination, une certaine quantité d'eau, mais faible. Tous les phénomènes produits avec une trempe longue, donnant plus d'eau que n'en exige la germination, doivent être considérés comme sans relation avec la germination.

Nous avons vu que la trempe prolongée retardait la germination de l'orge II à faible énergie germinative, comme celle de l'orge I à forte énergie germinative, et qu'en outre la première fournissait plus de manquants. On peut se demander, alors pourquoi, en pratique, on doit donner des durées de trempe différentes, pour obtenir un malt convenable. Il nous paraît qu'on peut répondre dès maintenant à cette question, à condition de ne pas exiger une argumentation absolument scientifique.

Comme on l'a vu au début, l'absorption d'eau à la trempe est rapide et le maximum est atteint au bout de peu de temps ; mais l'imbibition et la répartition de l'eau exigent une durée plus longue que celle nécessaire pour atteindre le maximum d'absorption. Nous rappelons, à ce propos, l'absorption tardive pour le « dos » du grain ; d'autre part, les processus enzymatiques entrent en ligne, et il y a une nouvelle création d'enzymes, à partir de la périphérie.

Il est encore vraisemblable que la lente imprégnation du grain va encore plus vite que la création de nouvelles doses d'enzymes et l'accomplissement de transformations en relation avec la désagrégation du malt ; en effet, on sait qu'avec une trempe trop courte, les plumules et radicelles ne deviennent pas vigoureuses ; cela tient évidemment à ce que les phénomènes préparatoires pendant la trempe, notamment ceux dus aux enzymes, n'ont pas été poussés assez loin.

Dans la germination du malt de Munich, la trempe est poussée à fond, en évitant toutefois un excès, et par suite le développement des plumules et des radicelles est très actif, et la pratique a constaté qu'il fallait de tels malts pour un bon travail à la touraille, et spécialement pour obtenir l'arome caractéristique du malt Munich. On a établi souvent une relation entre ces phénomènes et la formation de sucres préexistants, mais il faut faire attention que la nature du sucre est obscure et les procédés de dosages imparfaits.

On a remarqué, plus haut, que la germination et la trempe travaillent, à un certain point, dans le même sens, au moins dans la trempe ordinaire sous l'eau, ce qui retarde la germination au point que celle-ci ne commence que deux jours après décuvage. Ceci engage à rapprocher les deux phénomènes de trempe et de germination à de les faire s'accomplir simultanément au moins jusqu'au piquage de l'orge. Ceci n'est possible que si l'orge est pendant la trempe au contact de l'air. Si au décuvage l'orge pique on peut abréger la durée de séjour au germoir et tenir beaucoup plus aisément les couches froides.

La trempe avec aération exclut encore la trempe exagérée, au moins quand on emploie certaines méthodes d'aération. On sait qu'avec une orge surtrempée, on a pendant quelque temps au germoir des couches mortes, qui tout à coup s'échauffent fortement ; mais la respiration est néanmoins très active à côté de cette destruction d'amidon très considérable au début; avec une orge surtrempée, on observe aussi une forte dose sur les matières azotées. En effet, il faut beaucoup de ces substances pour la formation des radicelles qui dans la loi de l'orge surtrempée se développent très vite. Nous avons trouvé dans deux malts verts, séparés de radicelles, comme matière sèche en protéine.

	Orge I	Orge II
Grains	8,75	10,31
Radicelles	26,38	26,15

Il faut encore noter qu'en pratique le rapport entre la matière sèche du malt et celle des radicelles varie entre 100/3 et 100/6.

Action des Enzymes.

Par **M. Ad. Brown.**

(*Journ. of the Chem. Society*, 1902, 373.)

Introduction

Dans un mémoire sur le pouvoir fermentatif de la levure (*Trans.* 1892, 61-380) j'ai montré que la fermentation différait beaucoup, comme caractère, des actions enzymatiques. En effet, une quantité constante de levure détruit un poids sensiblement constant de sucre par unité de temps dans les solutions de différentes concentrations, et la vitesse de fermentation est alors représentée par une ligne droite. Au contraire, on admet ordinairement qu'un poids constant d'enzyme transforme dans l'unité de temps une fraction constante de la substance existante et que la vitesse de la réaction est représentée par une courbe logarithmique.

A l'époque où parut ce mémoire (1892), la fermentation était considérée comme un phénomène vital inséparable de la cellule de levure, mais, depuis, Büchner a montré que la fermentation était due à l'action d'un enzyme, et par conséquent ou bien l'action de cet enzyme est tout à fait différente des autres, ou bien les expériences de 1892 sont fautives. C'est pour décider la question que j'ai entrepris les recherches suivantes :

Vitesse de l'action fermentative. — Il faut évidemment soumettre à un nouvel examen la détermination de la vitesse de réaction, non seulement pour la fermentation, mais encore pour un autre enzyme. J'ai commencé cet examen par la fermentation, en rappelant les expériences de 1892 ; il paraît inutile de publier de nouveau les chiffres trouvés, puisqu'ils sont identiques à ceux de 1892 et conduisent aux mêmes conclusions. Nous devons donc admettre comme démontré que le phénomène de fermentation alcoolique ne suit pas la loi logarithmique. J'ai ensuite cherché à vérifier si l'action enzymatique obéit bien à cette loi pour d'autres enzymes.

Vitesse de l'action enzymatique. — Les idées généralement admises sont celles déduites des recherches de O'Sullivan et Tompson, sur l'invertase (*Trans.*, 1890, 57, p. 865) et effectuées de la façon suivante : on fait agir l'invertase sur des solutions de saccharose et on détermine la quantité d'inverti à des époques bien déterminées. On peut en déduire une courbe représentant la vitesse. Si on compare ces courbes à celles que l'on peut construire en admettant la loi logarithmique, on constate une parfaite concordance de forme et l'on en peut déduire, comme l'ont fait Sullivan et Tompson, que l'action de l'invertase suit la loi de masse.

Cette conclusion a reçu une confirmation dans les recherches de James O'Sullivan sur le pouvoir inversif des cellules de levure vivante (*Trans.*, 1892, 61, 926), expériences qui ont montré la même vitesse d'inversion pour la cellule vivante et pour l'invertase préparée.

C'est, à ma connaissance, tout ce qui a été apporté comme démonstration de la loi de masse, et le besoin d'une preuve additionnelle ne se faisait guère sentir en ce qui concerne l'invertase, si l'on ne considère que celle-ci. Mais du moment que la loi de la fermentation est autre, et qu'on peut cependant la considérer comme un phénomène enzymatique, il me vient des doutes sur la conclusion de C. O'Sullivan et de Tompson. D'ailleurs, Duclaux, dans une critique du travail de Sullivan et Tompson (*An. Instit. Pasteur*, 1898, 12, 96), note que la courbe représentative d'inversion, d'après ces auteurs peut être modifiée par d'autres raisons que la loi des masses. Pour Duclaux, cette courbe peut représenter soit une diminution de la substance à transformer, soit un accroissement des produits de transfor-

mation, et il est possible que ces produits aient une influence sur la forme de la courbe, c'est d'ailleurs une simple hypothèse émise par Duclaux, sans aucune démonstration.

Comme les conclusions de C. O'Sullivan et Tompson reposent uniquement sur la forme des courbes obtenues, j'ai cru utile de reprendre leurs expériences ; les conditions sont restées les mêmes, mais l'invertase n'était pas préparée de la même manière. Sullivan et Tompson ont opéré avec l'invertase précipitée par l'alcool d'une levure auto-digérée, et l'action de ce produit n'était régulier qu'après addition d'une petite quantité d'acide sulfurique. Cette quantité, répondant au maximum d'activité, variait du reste d'une expérience à l'autre, et dans de larges proportions.

Pour éviter cette complication, j'ai pris de l'invertase préparée, en faisant macérer de la levure séchée dans l'eau. L'enzyme est alors débarrassé des impuretés entraînées par l'alcool, et en outre on peut l'employer sans addition d'acide.

J'ai fait agir cette solution d'invertase sur une solution de saccharose et j'ai suivi au polarimètre la marche de l'inversion. Pour caractériser cette marche, j'ai choisi, au lieu d'une courbe, le facteur k $k = \frac{1}{\theta} \log. \frac{1}{1 - x}$. Les résultats sont les suivants. Le tableau I se rapportant à une solution à 9,48 % sucre, dont 500 centimètres cubes ont reçu 26 centimètres cubes de la solution d'invertase à 30°.

TABLEAU I

Temps en minutes θ	Fraction de sucre inverti x	Valeur de $k = \frac{1}{\theta} \log \frac{1}{1 - x}$	Temps en minutes θ	Fraction de sucre inverti x	Valeur de $k = \frac{1}{\theta} \log \frac{1}{1 - x}$
30	0,265	0,00445	120	0,794	0,00571
64	0,509	0,00483	240	0,983	0,00737
			300	1,003	

S'il s'agissait d'une action obéissant à la loi des masses, k devrait être constant, tandis qu'ici les valeurs de k vont en croissant jusqu'à un gain de 70 % sur la valeur initiale.

Il ne semble donc pas du tout qu'on puisse parler de la loi des masses. Nous donnerons cependant dans le tableau II une autre expérience, et dans III les résultats obtenus dans l'inversion du sucre par les acides, réaction qui obéit. elle, à la loi des masses.

Dans le tableau II les nombres se rapportent à une solution à 19,28 % sucre, dont 500 centimètres cube sont reçu 25 centimètres cubes d'une solution d'invertase à la température 30° ; dans le tableau III à 600 centimètres cubes d'une solution à 20 % de sucre et 35 centimètres cubes acides SO^4H^2 normal à 48°.

TABLEAU II

Temps en minutes θ	Fraction de sucre inverti x	Valeur de $k = \frac{1}{\theta} \log \frac{1}{1 - x}$	Temps en minutes θ	Fraction de sucre inverti x	Valeur de $k = \frac{1}{\theta} \log \frac{1}{1 - x}$
30	0,130	0,00201	360	0,890	0,00265
64	0,256	0,00201	420	0,935	0,00283
120	0,454	0,00219	480	0,961	0,00293
180	0,619	0,00232	540	0,983	0,00327
240	0,738	0,00242	581	0,990	0,00344
300	0,831	0,00257			

TABLEAU III

Temps en minutes θ	Fraction de sucre inverti x	Valeur de $k = \frac{1}{\theta} \log \frac{1}{1 - x}$	Temps en minutes θ	Fraction de sucre inverti x	Valeur de $k = \frac{1}{\theta} \log \frac{1}{1 - x}$
30	0,165	0,00261	180	0,688	0,00281
61	0,317	0,00271	243	0,785	0,00275
90	0,433	0,00274	302	0,856	0,00279
120	0,532	0,00275	362	0,902	0,00278
150	0,617	0,00278	Moyenne		0,00275

On voit nettement qu'en étudiant dans les mêmes conditions l'inversion soit par les acides, soit par l'invertase, la marche est toute différente ; avec les acides, les valeurs de k sont très sensiblement constantes et on a bien affaire à une loi de masse. Au contraire, dans les tableaux I et II relatifs à l'invertase, on a un accroissement continu de k.

Depuis, V. Henry a publié (C. R. 1901, CXXXIII, 891) un travail où il indique que l'inversion du sucre par l'invertase suit la loi $2k_1 = \frac{1}{\theta} \log \frac{1 + x}{1 - x}$; en calculant la valeur de $2\,k_1$, d'après les nombres du tableau II, je trouve :

Temps en minutes θ	Fraction de sucre inverti x	Valeur de $2k_1 = \frac{1}{\theta} \log \frac{1+x}{1-x}$	Temps en minutes θ	Fraction de sucre inverti x	Valeur de $2k_1 = \frac{1}{\theta} \log \frac{1+x}{1-x}$
30	0,130	0,00376	360	0,890	0,00343
64	0,256	0,00355	420	0,935	0,00351
120	0,454	0,00356	480	0,961	0,00354
180	0.659	0,00346	540	0,983	0,00383
240	0,738	0,00343	581	0,990	0,00395
300	0,831	0,00353			

C'est-à-dire que nos expériences donnent bien une vitesse d'inversion répondant à la loi indiquée par V. Henry, et non pas obéissant à la loi des masses.

Nous pouvons donc admettre comme certain que l'invertase ne suit pas la loi des masses ; pour aller plus loin il faut changer de méthode et j'ai adopté l'action de quantités constantes d'invertase sur des quantités croissantes de sucre, le volume de la solution restant le même, en suivant pendant peu de temps.

Dans ces conditions, la seule variable est la quantité de sucre et si la loi des masses s'applique, la quantité de sucre inverti par minute, doit être une fraction constante de la dose de sucre présente.

Le tableau IV donne les résultats d'action de 1 centimètre cube d'une solution d'invertase, avec 100 centimètres cubes de solutions sucrées plus ou moins concentrées, pendant ce même temps à 28°.

TABLEAU IV

Numéros	Sucre °/₀ centim. cubes	Sucre inverti en 60 min.	Fraction de sucre inverti x	Valeur de $k = \frac{1}{\theta} \log \frac{1}{1-x}$
1	4,89	1,230	0,252	0,00210
2	9,85	1,355	0,138	0,00107
3	19,91	1,355	0,068	0,00051
4	29.96	1,235	0,041	0,00031
5	40,02	1,076	0,027	0,00020

On trouve ici, non pas comme le voudrait la loi des masses, qu'une quantité constante de sucre est invertie, mais que le poids de sucre inverti est à peu près constant. La proportion invertie diminue quand la concentration augmente et k au lieu d'être constant varie largement.

Le tableau IV confirme donc entièrement la conclusion tirée des tableaux I et II, à savoir que la loi des masses n'intervient pas. Bien plus, en examinant les chiffres du tableau IV, on constate que leur ordre est à peu près analogue à celui que l'on rencontre dans la fermentation.

Pendant la fermentation, un poids donné de levure détruit, dans l'unité de temps, un poids à peu près constant de sucre, dans des volumes égaux de solutions plus ou moins concentrées et nous retrouvons un résultat analogue pour l'invertase. Donc il n'y a pas contradiction entre ce mode d'action de la zymase et celui de l'invertase, et ces deux actions sont représentées approximativement par une droite.

Cependant, si l'on étudie l'action de l'invertase sur une solution sucrée déterminée, la vitesse de réaction est représentée non par une droite mais par une courbe ; c'est-à-dire qu'il y a décroissance dans la quantité absolue de sucre inverti par unité de temps. La courbe est moins marquée que celle qui répondait à la loi des masses, mais il est impossible de la confondre avec une droite.

Le phénomène peut être attribué à deux causes : 1° affaiblissement de la diastase ; 2° influence retardatrice des produits de décomposition. Comme une faible dose d'enzyme peut invertir de grandes quantités de sucre, il paraît peu probable que nous ayons affaire à un affaiblissement et c'est du reste ce qu'a montré Victor Henry. Nous avons donc surtout étudié l'influence retardatrice.

Action des produits d'inversion sur la vitesse d'inversion. — J'ai étudié l'action d'une quantité donnée d'invertase pendant peu de temps sur des volumes constants d'une solution sucrée, renfermant la même dose de saccharose, mais des quantités variables d'inverti. Ce dernier était préparé par l'invertase sur des solutions concentrées de saccharose, jusqu'à inversion totale. Puis on détruisait l'enzyme en chauffant à 90°.

Le tableau V se rapporte à l'action de 1 centimètre cube d'invertase, agissant 80 minutes à 30° sur 100 centimètres cubes de solutions contenant toujours 4,06 gr. de saccharose.

Numéros	Sucre inverti °/₀ centimètres cubes	Sucre inverti par l'enzyme
1.	0,00	2,27
2.	1,47	2,21
3.	5,39	1,99
4.	11,38	1,66
5.	17,87	1,25

Si l'inverti n'avait aucune influence, on devrait trouver un poids constant de saccharose inverti par

l'enzyme, et on voit au contraire que la proportion de saccharose varie en raison inverse de la dose de sucre déjà inverti, existant en solution, et avec 17,87 gr. de ce sucre, l'action est réduite d'environ 50 %.

L'influence retardatrice du sucre inverti existe donc, mais on peut se demander si elle n'est pas attribuable à un accroissement de viscosité, puisque la concentration de la solution augmente. J'ai répété l'essai du tableau V, mais en remplaçant le sucre inverti ajouté par du lactose, lequel n'est pas modifié par l'invertase, mais qui communique aux solutions à peu près la même viscosité que l'inverti.

Le tableau VI donne l'action de 1 centimètre cube d'invertase sur 100 de solution à 7 % de saccharose, avec addition de quantités croissantes de lactose. Action de 60 minutes à 28°.

TABLEAU VI

Numéros	Sucre inverti % centimètres cubes	Sucre inverti par l'enzyme
1	0,0	2,072
2	5,0	2,052
3	10,0	2,052
4	20,0	1,893

L'influence de la viscosité est donc insignifiante ; 20 % de lactose diminuent de 9 % seulement, tandis qu'une dose à peine égale d'inverti amène une réduction de 45 %.

Il est donc démontré que l'influence du sucre inverti, c'est-à-dire des produits de transformation s'accumulant, est la vraie cause de la déformation de la vitesse d'invertion ; celle-ci est alors représentée non par une droite mais par une courbe.

Fonction inversive de la cellule de levure vivante

Nous tenons maintenant à discuter le travail de J. O'Sullivan sur l'inversion par la cellule vivante.

Dans une même solution, J. O'Sullivan a trouvé aussi la vérification de la loi des masses, c'est-à-dire des valeurs sensiblement constantes de $k = \frac{1}{\theta} \log \frac{1}{1 - x}$, mais il n'a pas remarqué que les valeurs de k, déduites d'expériences faites avec des concentrations différentes de sucre, n'étaient pas les mêmes, et qu'au contraire un poids à peu près constant de sucre était alors inverti dans le même temps.

Considérons en effet dans la table VII les résultats sur les expériences de J. O'Sullivan faites dans des conditions très voisines, mais avec des solutions de concentration variables, et un même poids 0,5 de levure % centimètres cubes.

TABLEAU VII

Sucre % centimètres cubes	Temps θ	Fraction x de sucre inverti	$k = \frac{1}{\theta} \log \frac{1}{1 - x}$
5 grammes	30	0,1636	0,0025
	60	0,3164	0,0027
	120	0,5442	0,0028
10 grammes	30	0,1042	0,0016
	60	0,1544	0,0012
	120	0,2780	0,0012
20 grammes	30	0,0627	0,0009
	60	0,0850	0,0006
	120	0,1467	0,0006
30 grammes	30	0,0366	0,0005
	60	0,0495	0,0003
	120	0,0862	0,0003

Les proportions d'inverti diminuent à mesure que la concentration augmente, et il en est de même des valeurs de k, bien que ces valeurs soient à peu près constantes pour une même concentration.

Par conséquent, c'est le poids de sucre inverti qui demeure sensiblement constant, comme cela se produit dans la fermentation.

Temps et changement moléculaire

Nous avons démontré que l'invertase, tout comme la zymase, ne suit pas la loi de proportionnalité. Mais ce résultat introduit une autre question. Il semble, en effet, impossible, d'après nos idées actuelles sur la matière, qu'un changement enzymatique soit indépendant de l'action de masse. Il faut donc en conclure que l'influence de la masse dans le cours de la fermentation de l'inversion est limitée ou dissimulée par d'autres causes et il semble qu'il puisse intervenir une influence du temps dans certaines transformations moléculaires complexes.

Quand l'expérience a confirmé l'existence de la loi de masse, c'est dans les réactions comme l'inversion du sucre par les acides ou l'hydrolyse de l'acétate de méthyle par l'acide clorhydrique (Ostwald).

Dans ces cas, la transformation moléculaire suit le rapprochement des molécules en réaction avec une grande rapidité et l'existence d'un facteur temps n'apparaît pas dans les déterminations de la vitesse de la réaction. Mais on peut concevoir que dans les réactions dues à des enzymes, il s'écoule, entre l'union moléculaire et la transformation, une durée assez grande pour influer sur le cours général de la réaction.

Il y a des raisons d'admettre que dans l'inversion du saccharose celui-ci forme avec l'enzyme une combinaison qui précède l'inversion. C. O'Sullivan et Tompson ont montré, en effet, que l'activité de l'invertase, en présence du saccharose, survit à une température qui détruit l'enzyme en simple solution aqueuse. Wurtz (C. R., 1880, 787) a constaté une combinaison insoluble de la papaïne et de la fibrine et enfin la récente conception de Fischer sur la configuration des enzymes implique de telles combinaisons entre l'enzyme et la matière à transformer.

On peut supposer qu'une molécule d'enzyme se combine à une molécule de substance à transformer, et que cette combinaison subsiste un court intervalle de temps. Si ce temps pendant lequel la combinaison subsiste est 1/100 de l'unité de temps, chaque molécule de l'enzyme pourra effectuer 100 transformations moléculaires par unité de temps, mais pas davantage. Il est possible d'autre part que le nombre de rencontres entre les molécules actives et celles de matières réagissantes soit dans un certain rapport avec le nombre de transformations moléculaires dans l'unité de temps. Si le nombre des rencontres est de 20, il y aurait 20 transformations moléculaires ; pour 40 rencontres, 40 molécules modifiées. En somme, la loi des masses est observée, et le nombre des rencontres de molécules dépend du nombre de molécules présentées.

Si le nombre des molécules de matière à transformer augmente, de telle sorte qu'il puisse y avoir plus de 100 rencontres par unité de temps, suivant la loi des masses, il n'y aura cependant que 100 molécules transformées, puisque c'est là le maximum de ce que peut faire l'enzyme d'après notre première hypothèse Il résulterait de là qu'une quantité donnée d'enzymes en présence de poids différents de matière à transformer, modifiera des poids sensiblement identiques de cette matière dans l'unité de temps, pourvu que la concentration soit suffisante pour assurer un nombre convenable de chocs moléculaires.

Nous aurions donc ainsi une interprétation de l'anomalie apparente constatée pour l'invertase, soit libre, soit dans la cellule de levure.

TABLEAU VIII

Numéros	Sucre % centimètres cubes	Sucre inverti en 60 minutes	$k = \frac{1}{\theta} \log \frac{1}{1-x}$
1.	2,0	0,308	0,00132
2.	1,0	0,249	0,00219
3.	0,5	0,129	0,00239
4.	0,25	0,060	0,00228

Dans les expériences relatées tableau IV on a eu un poids de sucre inverti sensiblement constant, lorsque la concentration varie de 5 à 40 %. Donc dans ces essais, le nombre de chocs moléculaires a égalé ou excédé le nombre de transformations moléculaires possible. Il faudrait donc opérer sur des solutions assez diluées pour que les chocs entre les molécules de saccharose et un nombre donné de molécules d'enzyme tombent au-dessous du nombre possible de transformations et, si les hypothèses émises plus haut sont correctes, on devrait retrouver la loi des masses pour ces solutions très diluées.

Le tableau VIII donne la vitesse d'inversion dans 100 centimètres cubes de solution sucrée, ou 1 centimètre cube d'invertase, à la température de 31° et pendant 60 minutes.

Dans l'expérience n° 1, la concentration de 2 % était plutôt un peu forte, mais dans les trois autres, les poids de sucre inverti ne sont plus constants, et diminuent proportionnellement à la concentration, tandis que les valeurs de k sont constantes.

La loi des masses se vérifie donc dans les solutions très diluées et on peut en déduire que la durée de la combinaison entre l'enzyme et la matière à transformer est un facteur important de la marche réelle de l'inversion. J'ai constaté que la fermentation se comportait comme l'inversion, et Kastle et Lœvenhart (*Am. Chem. Journ.*, 1900, 491) ont trouvé le même fait pour la lipase. Il est donc probable que tous les enzymes se comportent de même, et que leur action est sous la dépendance de la durée de combinaison entre eux et la substance qui doit être transformée.

La vérité de cette hypothèse suppose l'existence d'une combinaison entre l'enzyme et la substance, combinaison qui n'a pas été jusqu'ici démontrée, mais qui paraît des plus probables.

Vitesse d'hydrolyse de l'amidon par la diastase

Par **M. Horace T. Brown** et **T. Glendinning**.

Les recherches que nous allons exposer sont terminées depuis quatre ans, mais on avait différé leur publication à cause de l'impossibilité de les concilier avec les vues qui régnaient en ce qui concerne l'action enzymatique. Les travaux de C. O'Sullivan et Tompson et ceux de F. O'Sullivan avaient fait admettre que l'inversion par l'invertase suit la même loi que par les acides et que la vitesse de réactif était représentée par une formule logarithmique.

Nos expériences sur l'hydrolyse de l'amidon par la diastase, nous montraient que la loi des masses ne

pouvait s'appliquer à cette réaction et qu'il se produisait un accroissement continu du coefficient k donné précédemment. Les travaux récents de Ad. Brown et de V. Henry, nous montrent qu'en effet, l'invertase ne se comportait nullement comme l'acide chlorhydrique, en ce qui concerne la concentration et le temps et cela nous a engagé à revoir nos essais; nous avons pu constater qu'ils s'accordaient entièrement avec les idées de Ad. Brown et de Henry et que ces savants ont trouvé une loi fondamentale pour tous les enzymes actuellement bien étudiés.

Si nous voulons suivre la marche d'une saccharification en fonction du temps, nous pouvons utiliser soit la variation de la polarisation, soit la variation du pouvoir réducteur. Brown et Millar ont montré que si l'on opère la saccharification, au-dessous de 60°, de l'amidon soluble, par une diastase active, on arrive à une déviation et à un pouvoir réducteur répondant à une transformation bien définie. Cela est atteint lorsque $\alpha_D = 150°$ et R = 80, R étant le pouvoir réducteur en maltose. Cet état est si bien défini qu'il peut être considéré comme le signe certain d'une hydrolyse complète. Si donc nous déterminons la chaleur de polarisation ou l'accroissement du pouvoir réducteur que donne une solution connue d'amidon en arrivant à cet état stable, le pouvoir rotatoire ou réducteur à un moment quelconque formeront une mesure de la proportion d'amidon hydrolysé à ce moment.

Nous avons employé le polarimètre et la réduction, mais comme il n'est pas possible de dépasser une concentration en amidon soluble de 3 à 4 °/₀, les variations de polarisation étaient faibles et nous avons conservé seulement la détermination du pouvoir réducteur. Une solution d'amidon soluble à 3 °/₀, préparée par la méthode de Lintner, était maintenue à une température constante, dans un thermostat, et à un volume connu de ce liquide. On ajoutait une quantité connue d'infusion de malt dans l'eau froide en notant l'heure. Lorsqu'on opérait à une température plus élevée, on chauffait d'abord l'infusion 1 heure à cette température, à des intervalles de temps connus exactement, on prélevait 25 centimètres cubes et on les vidait dans 50 centimètres cubes d'eau bouillante, on ramenait à l'ébullition maintenue quelques minutes, on concentrait pour ramener au volume primitif et on dosait le sucre réducteur d'après les indications de Brown, Morris et Millar (*Trans.*, 1897, p. 94). D'autre part, on avait déterminé le pouvoir réducteur répondant à l'état final, en traitant à 50° 100 centimètres cubes de la solution d'amidon soluble par 5 centimètres cubes de l'infusion de malt. Naturellement, on fait toutes corrections au pouvoir réducteur de l'amidon soluble dues à l'infusion de malt et aux variations de volume dus à la température.

Les résultats de l'expérience ont réduit le coefficient de la vitesse ; plus souvent on reportait ces résultats sur un papier quadrillé et on traçait une courbe régulière ; les coordonnés étant le temps et la proportion d'amidon hydrolysé. Si l'on prend pour unité le pouvoir réducteur d'une solution d'amidon entièrement hydrolysée et si l'on désigne par x la proportion d'amidon hydrolysée après un temps θ, on a la relation

$$k = \frac{1}{\theta} \log \frac{1}{1 - x},$$

k étant une constante, le coefficient de vitesse, si l'action suit la loi lagarithmique. Voici, dans une série de tableaux, les résultats de quelques essais auxquels on a joint les valeurs de k de la formule de V. Henry

$$2 k_1 = \frac{1}{\theta} \log \frac{1 + x}{1 - x}.$$

TABLEAU I

TRANSFORMATION D'UNE SOLUTION A 3 °/₀ D'AMIDON SOLUBLE PAR 0,25 C. C. INFUSÉS DE MALT POUR 100 CENTIMÈTRES CUBES A 51-52°

θ	x	k	k_1	Quantités transformées dans le même temps
(minutes)				
10	0,1084	0,00498	0,00472	—
20	0,2250	0,00553	0,00497	0,1166
30	0,3350	0,00590	0,00504	0,1100
40	0,4355	0,00620	0,00506	0,1005
50	0,5350	0,00650	0,00518	0,0995
60	0,6150	0,00690	0,00518	0,0800
70	0,6800	0,00706	6,00514	0,0650
80	0,7385	0,00728	0,00514	5,0585
90	0,7800	0,00730	0,00504	0,0415
100	0,8150	0,00732	0,00495	0,0350
110	0,8500	0,00749	0,00495	0,0350
120	0,88	0,00762	0,00497	0,0300
130	0,9030	0,00779	0,05497	0,0230
140	0,9220	0,00791	0,00497	6,0190
150	0,9400	0,00814	0,00503	0,0180
160	0,9500	0,00813	0,00492	0,0180

TABLEAU II

Solution a 3 % d'amidon soluble avec 1 centimètre cube infusé de malt pour 100 centimètres cubes a 21°

θ	x	k	k_1	Quantités transformées dans le même temps
(minutes)				
10	0,095	0,00433	0,00413	—
20	0,191	0,00460	0,00419	0,096
30	0,285	0,00485	0,00424	0,094
40	0,378	0,00515	0,00431	0,093
50	0,465	0,00543	0,00437	0,087
60	0,548	0,00574	0,00445	0,083
70	0,628	0,00613	0,00457	0,080
80	0,708	0,00668	0,00479	0,080

TABLEAU III

Solution a 3 % d'amidon soluble avec 1 centimètre cube infusé de malt par 100 centimètres cubes a 21°

θ	x	k	k_1	θ	x	k	k_1
10	0,081	0,00366	0,00352	44	0,334	0,00410	0,00342
20	0,163	0,00386	0,00357	50	0,378	0,00412	0,00345
30	0,238	0,00393	0,00351	60	0,440	0,00419	0,00341
40	0,308	0,00399	0,00345	70	0,506	0,00437	0,00345

TABLEAU IV

Solution a 3 % d'amidon soluble avec 1 centimètre cube infusé de malt par 100 centimètres cubes a 21°

θ	x	k	k_1	θ	x	k	k_1
5	0,034	0,00298	0,00295	80	0,579	0,00469	0,00358
10	0,072	0,00323	0,00313	100	0,660	0,00468	0,00344
20	0,145	0,00339	0,00317	120	0,720	0,00460	0,00328
40	0,337	0,00446	0,00380	140	0,760	0,00442	0,00309
60	0,480	0,00473	0,00378				

Dans le tableau I, on voit une élévation progressive de k et cela se rencontre dans toutes nos expériences ; par conséquent, la réaction ne suit pas la loi logarithmique. Si nous admettons que les courbes représentatives sont logarithmiques, il faut penser que quelque cause étrangère a accéléré la réaction. Il ne peut être question d'une réversion, puisqu'alors k serait diminué tandis qu'il augmente. Mais la réaction est ici beaucoup moins simple que dans l'inversion du saccharose, et nous pouvons être certains que l'amidon soluble n'arriva pas immédiatement à l'état de maltose ou de dextrine bien caractérisée ; il existe une série de produits intermédiaires amylo ou maltodextrines et il est concevable, quoique non démontré, que les substances présentent une résistance différente à l'hydrolyse. Si l'hydrolyse des termes les plus bas de la série se fait plus rapidement que pour ceux voisins de l'amidon, il se produira une accélération de la saccharification comme nous l'avons observée.

Nous avons fait l'expérience suivante : deux solutions A et B contiennent la même quantité de produits hydrolysables, d'après le pouvoir réducteur qu'elles donnent par une hydrolyse complète.

La solution A renferme des produits faiblement hydrolysés, B, au contraire, des substances déjà très éloignées de l'amidon, c'est-à-dire de ceux qui, dans notre idée, doivent se saccharifier plus rapidement. On soumet ces deux solutions au même traitement par l'infusion de malt et le résultat ne confirme pas notre hypothèse sur la saccharification plus rapide des produits intermédiaires déjà hydrolysés.

Si nous examinons maintenant les tableaux I et II, nous voyons que la vitesse de réaction est sensiblement représentée par une ligne droite jusqu'au moment où 30-40 % de l'amidon est hydrolysé, et alors la quantité hydrolysée est à peu près proportionnelle au temps. Cette proportionnalité se montre mieux encore dans l'essai suivant où l'on n'a pas dépassé l'hydrolyse de 15,5 % de l'amidon.

θ	x	Quantité hydrolysée en admettant la proportionnalité au temps
5 minutes	0,038	—
10 »	0,077	0,076
20 »	0,155	0,152

Pour aller plus loin, nous avons repris le tableau I et nous avons recalculé les valeurs de k en prenant comme point initial le moment où 40 minutes s'étaient écoulées et où 0,4355 de l'hydrolyse étaient faits. Nous trouvons pour K les valeurs suivantes :

Ancienne numération	Nouvelle numération	k
40	0	—
50	10	0,00842
60	20	0,00831
70	30	0,00821
80	40	0,00837
90	50	0,00818
100	60	0,00807
110	70	0,00822
120	80	0,00840
130	90	0,00855

Les valeurs de k n'augmentent plus et sont sensiblement constantes, c'est-à-dire que la courbe devient à peu près logarithmique.

Il y a donc une partie linéaire et une autre logarithmique, mais les deux lignes se raccordent entre elles. Ad. Brown, dans le mémoire précédent, a montré que pour l'invertase, la courbe de temps n'est pas logarithmique et que la valeur de k augmente pendant la réaction, exactement comme nous l'avons constaté pour la saccharification de l'amidon. Brown a établi que, sous différentes concentrations de la solution sucrée, des quantités à peu près égales de sucre étaient inverties, c'est-à-dire que jusqu'à un certain point l'invertase est une fonction linéaire du temps.

Plus récemment, V. Henry (*C. R.* 133-891) a constaté que la valeur d'inversion croît plus rapidement que ne l'indique la loi logarithmique et il a proposé l'expression :

$$2k_1 = \frac{1}{\theta} \log \frac{1 + x}{1 - x}.$$

Nous avons appliqué cette formule à nos expériences sur l'hydrolyse de l'amidon par la diastase et reconnu que les valeurs de k_1 étaient beaucoup plus constantes que celles de k dérivées de la formule $k = \frac{1}{\theta} \log \frac{1}{1 - x}$. Il sera probablement difficile de trouver une expression mathématique convenant à toutes les parties de la courbe. Il est en tous cas bien certain qu'il existe un parallélisme complet entre l'action de l'invertase et celle de l'amylase de malt et que les variations de la vitesse de réaction ne sont pas imputables aux produits intermédiaires. Les deux réactions, inversion et saccharification, sont linéaires et sont influencées par la concentration. Dans le cas de l'amidon, la formule logarithmique simple est sensiblement exacte en solutions étendues, jusqu'à ce que l'hydrolyse ait été accomplie dans la fraction de 30 à 40 %. La formule de Henry s'applique aussi bien aux deux réactions.

Ad. Brown explique les résultats qu'il a obtenus pour l'inversion du saccharose, en admettant qu'il s'écoule un temps appréciable entre la combinaison du sucre avec l'enzyme et l'hydrolyse et que cet intervalle de temps limite nécessairement le travail que l'enzyme peut effectuer. Si le rapport entre le nombre de molécules de sucre et de molécules d'enzyme est grand, on atteint le maximum de travail, c'est-à-dire l'inversion réalisable et en accroissant la concentration au-delà de cette limite, l'effet inversif reste le même. Brown a obtenu une apparente confirmation de cette hypothèse en opérant sur des solutions très étendues ; il trouve, en effet, qu'au dessous d'une certaine concentration, l'inversion s'opère suivant la loi des masses et devient indépendante de la concentration

Il nous semble que la courbe du temps doit être interprétée d'une façon différente sans invoquer aucun intervalle de temps avec les diverses phases de la réaction.

Pour simplifier, nous considérerons le cas de l'inversion du saccharose. Si le saccharose est inverti par divers acides, mais à la même concentration moléculaire, non seulement le coefficient de vitesse varie dans le même sens que la conductibilité électrique des différents acides, mais encore il y a une concordance numérique remarquable entre la conductibilité électrique et l'action invertive. La concordance générale très démonstrative entre ces deux propriétés existe pour un grand nombre d'acides et elle a été signalée par Ostwald. Cela peut être interprété en admettant que la vitesse d'inversion en fonction du nombre d'ions existait par unité de volume du liquide.

Le nombre des ions hydrogènes par unité de volume, libres dans les solutions très diluées, est comparable à celui des molécules du sucre et dans ce cas, on peut s'attendre à ce que la réaction suive la loi des masses, puisque le sucre est la seule substance dont la masse change. Dans la loi de l'enzyme, l'agent actif, au moins en apparence, n'est pas un électrolyte, il n'est pas dissociable et cela semble à première vue, créer une différence neutre entre l'hydrolyse créée par l'invertase et celle due aux acides. Nous pensons que cette divergence est seulement apparente et que l'hydrolyse énygmatique est produite, ou bien par les ions eau actifs, ou par les molécules d'eau actives dissociées de l'eau que forme la plus grande partie de la solution.

L'eau pure n'est pas elle-même un non électrolyte et d'ailleurs on n'opéra pas dans ces expériences, avec de l'eau pure ; d'autre part, l'influence de traces à peine sensibles d'acides, pour accroître l'action des diastases est bien connue et cela rend vraisemblable que la dissociation de l'eau sous une forme ou une autre est liée intimement à l'action des enzymes.

L'acidité qui favorisa l'action électrolytique est bien faible pour produire par elle-même une hydrolyse appréciable du sucre, dans les conditions de temps et de température que l'on observe d'habitude. D'autre part, il y a peu de doute que l'hydrolyse soit précédée d'une combinaison de l'enzyme avec l'hydrolyte et qu'une telle combinaison soit plus instable et moins susceptible de résistance aux ions actifs ou aux molécules dissociées de l'électrolyte que la molécule primitive de sucre.

Suivant cette vue, les ions actifs sont les véritables facteurs de l'hydrolyse, tandis que l'enzyme est un simple intermédiaire. Cette manière de voir modifie gravement notre conception de la loi suivant laquelle se fait la transformation.

Une solution de saccharose, soumis à l'action de l'invertase, doit contenir les substances suivantes :

A) Saccharose inaltéré.

a) Saccharose combiné avec l'enzyme

b) L'enzyme dont une portion b' est à chaque instant combiné à a de saccharose.

$a + b'$) Combinaison du saccharose et de l'enzyme.

a_1) Produits d'hydrolyse de a.

x) Les ions eau libres ou les molécules d'eau dissociées qui sont les vrais facteurs de l'hydrolyse.

Dans les circonstances favorables, le nombre x d'ions actifs est grand par rapport aux autres molécules en réaction et la seule circonstance variable est la masse des matières en réaction par unité de volume.

Si nous voulons suivre expérimentalement une inversion, il faut réduire la vitesse et par conséquent, la concentration de b, l'enzyme ajouté doit être très petit par rapport à A quantité de sucre introduite au début, A est donc très grand dans l'unité de volume par rapport à $a + b'$ combinaison du sucre et de l'enzyme. Mais $a + b'$ doit être en réalité considéré comme le vrai hydrolyte à partir du moment où l'inversion de l'enzyme commence, et la vitesse de celle-ci dépendra de la concentration de $a + b'$. Tant que A sera très grand par rapport à $a + b'$, celui-ci demeurera sensiblement constant et la même quantité de sucre sera invertie dans des temps égaux, la courbe sera à peu près une droite. Quand A se réduit et se rapproche comme valeur de (a et b'), $a + b'$ diminuera et la courbe se rapprochera de la forme logarithmique.

Nous allons voir que cette interprétation s'accorde avec les faits connus. Dans l'hydrolyse de l'amidon, la première partie de la réaction est représentée par une droite et Ad. Brown fait la même constation pour l'inversion du saccharose ; en outre, pour une même quantité d'invertase, des variations considérables dans la concentration initiale en saccharose, ne modifient pas sensiblement la quantité de sucre invertie en un même temps. Cela répond à la période pour laquelle A est très grand par rapport à ($a + b'$) et où celui-ci demeure à peu près constant.

Notre hypothèse fournit une explication de la loi empirique de Kjeldahl, de la loi de proportionnalité.

Kjeldahl a trouvé que le pouvoir diastasique relatif de deux solutions est donné par le pouvoir réducteur obtenu. En un temps donné, quand les deux solutions augmentent sur le même poids d'amidon, à la même température, à condition que le pouvoir réducteur ne dépasse pas $R = 40\text{-}49$ %, ce qui répond à une hydrolyse de 50-60 % de l'amidon. En examinant les courbes de Kjeldahl, représentant l'hydrolyse pour des quantités variables de diastase, on voit aisément que la courbe n'est pas rectiligne jusqu'à $R = 40$, mais qu'elle est suffisamment voisine d'une droite, pour toutes évaluations diastasiques. Ces courbes sont au contraire sensiblement des droites, jusqu'à $R = 29$, ce qui répond à une hydrolyse de 36 %. Cela correspond très bien avec notre observation.

Dans les expériences de Kjeldahl, on augmente la proportion b de l'enzyme et par conséquent de $a + b'$. L'hydrolyse est alors sensiblement proportionnelle à $a + b'$, tant que la quantité A n'est pas trop réduite par rapport à $a + b'$, c'est-à-dire en ne poussant pas trop loin la saccharification.

En allant plus loin, nous pouvons prévoir que plus on augmentera b par rapport à A, c'est-à dire l'enzyme par rapport à l'hydrolyte, plus la portion rectitigne de la courbe disparaîtra et plus on se rapprochera de la courbe logarithmique.

Pour l'amylase, on ne peut guère expérimenter dans ce sens, car la vitesse d'inversion deviendrait excessive et ne pourrait plus être suivie avec une précision suffisante. Au contraire, Ad. Brown a fixé la dilution des solutions sucrées pour laquelle on se rapproche beaucoup, au moins au début, de la loi logarithmique.

Détermination de l'acide tartrique dans les marcs de vin et essais dans les diverses matières premières

Par **M. Erhmann et Lovat**

(*Oesterr. Chem., Zeit.*, V, p. 121.)

Depuis quelques années, l'utilisation des marcs de vin pour produire de l'alcool et pour extraire l'acide tartrique, a pris une grande extension en Dalmatie, et les fabrications se pratiquent dans des usines spéciales.

L'extraction du tartre des marcs se fait à la façon habituelle : Les marcs restant de l'alambic, après désalcoolisation totale sont mis en digestion avec de l'eau chaude. On décante après quelques temps et on prend le marc. Ces liquides, après refroidissement dans un cuvier, sont employés pour une nouvelle extraction de marcs, de façon à enrichir la solution. Très rarement on emploie l'eau acidulée par les acides chlorhydrique ou sulfurique pour épuiser complètement le marc d'acide tartrique. Les marcs

épuisés par le lessivage à l'eau chaude sont quelquefois employés comme combustible, plus souvent comme engrais ou comme aliment pour les animaux.

En titrant directement le liquide filtré provenant de l'épuisement des marcs par l'eau bouillante, on a des résultats inexacts, car on compte comme acide tartrique, tous les acides dissous (malique, tannique, acétique). La précipitation par l'alcool-éther du même liquide concentré, ne donne pas non plus satisfaction, parce qu'on entraîne avec ce précipité, des matières extractives étrangères, que le lavage élimine difficilement. Les recherches nous ont prouvé que l'épuisement des marcs ne peut être obtenu que par un grand nombre de traitements à l'eau bouillante et que l'opération est ainsi très longue et compliquée. Nous pouvons conseiller le procédé à l'acide chlorhydrique de Goldenberg, Geromont et C° : On divise finement au hachoir 300 à 500 grammes de marcs, prélevés sur un échantillon moyen et on pèse 100 grammes dans une fiole d'Erlenmeyer tarée de 1 litre et demi de capacité. On ajoute 20 centimètres cubes HCl ($d = 1,1$) et assez d'eau pour que le poids total soit de 950 grammes. On couvre avec un entonnoir et chauffe au bain-marie, en agitant souvent, on maintient 1 heure et demi à partir de l'ébullition du bain-marie, on refroidit, complète à 950 grammes avec de l'eau et jette sur un filtre de 24 centimètres de diamètre. On recueille 500 centimètres cubes qu'on concentre à 100 centimètres cubes dans une capsule en porcelaine et on chauffe à feu direct avec 35 centimètres cubes d'une solution de carbonate de potassium à 20 %, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de mousse.

On fait passer dans un ballon de 200, affleure, et filtre 100 centimètres cubes du liquide répondant à 25 grammes de marc, sont concentrés à 15 centimètres cubes et additionnés de 3 centimètres cubes acide acétique. On laisse reposer 5 minutes, puis ajoute 100 centimètres cubes alcool à 95 % et abandonne encore 5 minutes jusqu'à formation d'un dépôt cristallisé de crème de tartre. On essore sur un filtre et on lave à l'alcool, la capsule et le filtre, jusqu'à ce que 30 centimètres cubes de lavage soient rendus alcalins à la phtaléine par 2 à 3 gouttes 1/4 normale. Le filtre et le précipité sont remis dans la capsule, additionnés de 100 centimètres cubes d'eau bouillante et chauffés à l'ébullition en agitant. On titre avec la solution $\frac{N}{4}$ en employant le papier de tournesol sensible. Nous employons pour l'essorage un tube-filtre à amiante ; on peut laver avec très peu d'alcool et on redissout le bitartrate dans ce tube, même en recueillant la dissolution dans la capsule.

Si l'on a employé a centimètres cubes de soude $\frac{N}{4}$, le marc contient $a \times 0,15$ d'acide tartrique %. En admettant que le marc ait une humidité de 50 % si H est l'humidité du marc, le volume de soude corrigé est :

$$a + \left(a \frac{H - 50}{1000}\right) \qquad \text{ou} \qquad a - \left(a \frac{50 - H}{1000}\right).$$

Suivant que H est supérieur ou inférieur à 50 le pourcentage s'obtient en multipliant le nombre de centimètres cubes de soude par 0,15.

On détermine l'humidité sur 15 à 20 grammes de marc séché à 105° pendant 3 à 4 heures, pratiquement on peut se dispenser du dosage d'humidité. Les chiffres d'humidité trouvés, varient de 46,7 à 61 % pour le marc brut et de 49,4 à 57,5 pour le marc épuisé et pressé.

L'extraction unique avec l'eau acidulée comme précédemment, donne un épuisement presque complet, car pour un même marc, la méthode donne 4,5 % d'acide tartrique, tandis qu'en épuisant cinq fois avec l'eau acidulée, on trouve 4,79 %.

De même, en suivant la méthode de Holdefleiss, c'est-à-dire en épuisant à trois reprises 100 grammes de marc par l'eau bouillante additionnée de 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et maintenant l'ébullition une demie heure chaque fois, le volume total étant complété à 2 litres, on trouve 2,798 % d'acide tartrique au lieu de 2,72 par la méthode indiquée. Dans ce cas, on filtre sur un cône de platine, garni de coton de verre et de sable quartzeux.

Les expériences de contrôle faites en ajoutant des poids connus de bitartrate pur à des marcs, ont permis de retrouver l'intégralité de l'acide tartrique ainsi ajouté. Le taux moyen d'acide tartrique total dans les marcs, varie fortement suivant la provenance du marc et la préparation du vin.

L'analyse faite sur le marc avant et après son traitement industriel par l'eau chaude, montre que l'extraction est très imparfaite, puisqu'on a retrouvé après extraction 1,3 % d'acide tartrique au lieu de 4,8 avant, c'est-à-dire que 27 % de l'acide n'est pas extrait.

La méthode ci-dessus indiquée est assez longue, à cause des filtrations répétées et nous nous sommes servis de la méthode de dosage de Halenke et Möslinger dans le vin (Windisch, *Untersuchung und Beurtheilung des Weines*, p. 120). Bien que les essais sur cette méthode ne soient pas terminés, nous pouvons déjà donner des indications favorables.

Pour précipiter le bitartrate dans une solution saturée de chlorure de calcium en présence d'acide acétique, acétate de potasse et alcool, nous avons employé :

a) L'extrait chlorhydrique des marcs ; *b*) Cet extrait neutralisé par le carbonate de potasse, puis acidulé à l'acide acétique ; *c*) L'extrait bouilli avec le carbonate de potasse, filtré et acidulé à l'acide acétique.

Le volume de liquide a été choisi de telle sorte, qu'après addition d'acide acétique et d'alcool, on n'ait pas plus de 100 centimètres cubes, dont la richesse en bitrartrate soit voisine de celle d'un vin. A ce liquide on ajoute 2 centimètres cubes d'acide acétique pour le liquide *a*, en plus de l'acétate de potasse à 20 %), puis 15 grammes de chlorure de calcium et 15 centimètres cubes d'alcool à 95 %. On filtre après 15 à 20 heures, lave avec 20 centimètres cubes et on filtre après avoir dissous le précipité dans l'eau bouillante. Les résultats obtenus avec 3,5 à 7,5 gr. de marc et des doses variées d'alcool, montrent que le liquide bouilli avec le carbonate de potassium, puis réacidulé avec l'acide acétique donne seul, une bonne précipitation de bitartrate et un liquide facile à filtrer.

Nous reviendrons sur les résultats de ces recherches.

SUCRE

Nouveau procédé de fabrication de la levure et de l'alcool.

Par **M. Ad. Marbaoh.**

(*Œsterr. Chemiker Zeitung*, p. 209.)

Jusqu'ici, on était forcé de saccharifier par la diastase du malt à une température n'excédant pas 63° les graines ou les pommes de terre préalablement cuites. Dans ces conditions, on convertit en maltose au plus 70-80 °/₀ de l'amidon contenu dans les matières premières, le reste fournissant les dextrines. Pour alcooliser ces derniers, il fallait que la diastase restât active après la saccharification, c'est-à-dire qu'il était impossible de travailler aseptiquement. Cela est devenu réalisable avec le procédé amylo.

(Suit une description, avec figures, du procédé amylo et des appareils qu'il utilise).

On pouvait reprocher au procédé amylo la faible concentration des moûts et une durée de fermentation de 96 heures, considérée comme trop longue. En 1899, Spitzer, chimiste de la distillerie de Temesvar, a pu abaisser cette durée à 72 heures, en employant une cuve préparatoire jouant le rôle entier de levain dans la fabrication ordinaire.

Cette installation permet d'éviter entièrement les infections qui se produisaient autrefois quoique rarement; enfin, on a pu travailler des moûts jusqu'à 18° Balling. L'introduction d'une cuve préparatoire n'a rien changé aux méthodes générales et la cuisson des grains se fait toujours avec 2 °/₀ de malt, aussi bien que la stérilisation, mais la quantité de ferment ensemencé dans la grande cuve est bien plus considérable et les dangers d'infection deviennent ainsi moindres.

A la distillerie de l'ancre à Anvers, on emploie une cuve préparatoire de 19 hectolitres pour une grande cuve de 190 hectolitres. Cette petite cuve est outillée comme la grande, on la remplit de moût sortant de la grande cuve, on stérilise à la vapeur en maintenant 20 minutes une pression de 0,5 à 0,6 kil., on laisse la pression tomber, et on remplace par une pression d'air séché sur coton, en même temps, on refroidit à 38° par ruissellement. La culture pure d'amylomyces est introduite et se développe bien en 24 heures ; on laisse pendant cette période passer un léger courant d'air dans le liquide.

Après 24 heures, on s'assure que tout le liquide est bien envahi par le mycelium, puis après avoir stérilisé à la vapeur le tube de communication, on fait, par une pression d'air, passer le contenu de la petite cuve dans la grande. A la distillerie de l'ancre, le tuyau de communication est en caoutchouc ; à la fin on stérilise ce tube à la vapeur, on le détache et on ferme son extrémité par un tampon.

Après 3 à 4 heures, on introduit la levure, qui commence à se développer au bout de 12 heures, et cette durée totale de 15 à 16 heures suffit à obtenir la saccharification totale. La fermentation est achevée après 60-72 heures, et alors on ne peut plus trouver de traces d'amidon. Toute l'opération est donc achevée en 96 heures.

Comparaison des deux méthodes à l'amylo.

Il y a déjà un bon nombre d'usines marchant à l'amylo, en France, Belgique, Italie, Espagne, Luxembourg, Hongrie, et, dans ce dernier pays, les bons résultats obtenus à Temesvar procureront uue diffusion rapide du procédé. Pour les pommes de terre, il n'y a encore que des essais faits, mais pas de résultats pratiques.

Lè procédé de Takamine, inventé en 1889, est semblable à celui de l'amylo. Le brevet de Takamine revendique l'utilisation de l'isolement du ferment diastasique secreté par l'aspergillus oxygœ vivant sur le riz, de manière à supprimer l'emploi du malt. Une usine marchant au procédé Takamine existait à N. S.

Il est intéressant de remarquer que l'aspergillus ozygœ contient un ferment invertissant à côté de la diastase saccharifiante, de sorte qu'il pourrait être utilisé dans la distillerie de mélasse et de betteraves, ce qui n'est pas le cas pour l'amylomyces Rouzii.

En exposant les résultats obtenus dans l'alcoolisation des mélasses, par H. Jacquenin, avec les levures pures, et le procédé de Bauer, pour la préparation d'un levain très énergique sans acidification, au moyen de la levure de bière liquéfiée, Marbach a examiné l'état actuel de la distillerie de betteraves, et en particulier l'utilisation des collets de betteraves pour la distillerie agricole, on obtient pour 100 kilogrammes de collets, 7 à 8 litres d'alcool et environ 70 kilogrammes de cossettes qui forment un aliment plus digestif que les betteraves brutes.

Fabrication de la levure. — La production de levure ne peut être séparée de celle d'alcool, et tout ce qu'on peut faire est de réduire au minimum la quantité d'alcool formé ; mais si les considérations fiscales engagent à diminuer la production d'alcool, il sera toujours irrationnel de ne pas distiller les moûts fermentés. Dans le procédé à moût trouble, on recueillait seulement la levure montant à la surface des cuves avec les balles des grains, tandis que dans la méthode à moût clair, on laisse déposer et on peut obtenir la totalité de la levure formée, sans qu'il y ait lieu de distinguer levure de surface et levure de fond.

Comme matières premières, on utilise l'orge à l'état de malt vert, le seigle, le maïs, et les déchets tels que les germes de malt, les sons et la mélasse. Le malt vert et le seigle trempés préalablement sont concassés, mélangés avec du maïs cuit sous pression et saccharifiés à 62° ; on refroidit à 50-52° et on laisse acidifier jusqu'au degré voulu, une partie des matières azotées se dissout et l'acide lactique formé joue un rôle antiseptique ; on réchauffe à 65-68°, ce qui produit la stérilisation partielle, et on filtre dans une cuve à double fond, ou dans des filtres-presses. On lave avec de l'eau chaude la drêche et on introduit le moût refroidi dans les cuves de fermentation.

Ce sont ordinairement des cuves en bois, remplies à moitié seulement, avec une tuyauterie fixe immobile pour injection d'air, et un appareil pour refroidissement. L'un est filtré sur coton, puis lavé. Dès qu'il y a une quantité suffisante de moût, on introduit 2 à 2,5 °/₀ du poids des grains de levure pressée et on injecte l'air. Pour empêcher un échauffement au-dessus de 30°, on règle la température à l'aide du nageur ou du serpentin à eau. La fermentation se termine en 10 à 12 heures, on refroidit et on laisse déposer dans des bacs plats. Le moût est décanté et distillé, la levure lavée, puis pressée.

On obtient ainsi en moyenne 20 °/₀ de levure et 20 °/₀ d'alcool °/₀ de grains, et, comme résidu, 35 kilogrammes de drêches sèches. Celles-ci contiennent encore beaucoup d'amidon ; aussi, dans le procédé de Sobotka et Klimestchelk, on fait passer ces drêches dans un cuiseur Heinze, et le liquide séparé par un filtre-presse est utilisé au lieu d'eau dans l'opération suivante.

Dans ce procédé, pratiqué excellemment en Amérique, on peut travailler uniquement le maïs, moitié de celui-ci étant malté. Le rendement atteint 20 °/₀ de levure et 30 °/₀ alcool.

Dans le procédé de Folkert-Jansen, on mélange la drêche au liquide fermenté, de manière à alcooliser aussi le sucre retenu par ces drêches, on laisse clarifier les vinasses et le clair est dilué avec de l'eau pour l'opération suivante. On peut alors supprimer la cuve à filtrer; après saccharification, le moût, mélangé de drêches, est conduit dans une série de bacs plats en bois, dont le fond laisse passer une série de tubes, débouchant antérieurement dans des sacs à trouble. Lorsque le premier moût s'est écoulé, on délaye la drêche avec du clair de vinasse dilué, on brasse de nouveau, et on filtre, puis mélange au moût fermenté. Les rendements sont ainsi plus élevés, mais la filtration n'est pas toujours aisée.

Dans le procédé de l'aéro-levure, il faut surveiller le levain, car celui-ci dégénère rapidement. Sabotka et Klimestchelk utilisent la levure la plus dense et la séparent en faisant couler la levure délayée dans l'eau sur des rigoles, comme cela se pratique pour la féculerie.

Travail des mélasses. — Suivant France-Nykander, la mélasse est diluée, bouillie avec de l'acide sulfurique, puis clarifiée par décantation, on y ajoute du seigle et du malt et on laisse acidifier à la température convenable ; avec une acidité suffisante, la mélasse se décolore et perd de son odeur, on ajoute encore des germes de malt, et on opère comme précédemment à moût clair.

Marbach et Katka obtiennent la décoloration et l'élimination des matières colorantes par voie chimique (*Chem. Zeitung.*, p. 108, 1900).

Avec un mélange de 2 parties de mélasse et 1 de germes de malt, on obtient 20 °/₀ de levure très énergique et 16 à 18 °/₀ d'alcool.

On sait que la fermentation donnant 100 litres d'alcool, procure aussi 75 kilogrammes environ d'acide carbonique.

Depuis quelque temps, de grandes usines recueillent ce gaz carbonique ; il y a quelques difficultés pour éliminer l'air et pour l'épuration : en effet, les impuretés consistent en produits empyrea-maligni ou un sous-produit de la fermentation, différents suivant le mode de fabrication.

Dans le procédé de Grassang, le problème de la récupération de gaz carbonique paraît résolu d'une manière simple et convenable, le gaz carbonique est recueilli non seulement à la surface, mais encore dans toutes les couches du liquide, ce qui active la fermentation. Un appareil pour récolter le gaz est entouré complètement par le liquide en fermentation, et possède à la surface supérieure des ouvertures en forme de jalousies, recouvertes de toits, de sorte que le gaz se dégageant se réunit dans cette cloche et va dans un tube central dans un récipient équilibré d'où une pompe l'aspire.

Dès que le gaz paraît exempt d'air, il est pompé dans la première batterie d'épuration : elle se compose de trois cylindres avec fond finement perforé, remplis d'eau bouillie et ainsi privés d'air. Les bulles gazeuses devant traverser cette eau, sont très divisées et parfaitement lavées. La pression monte dans la batterie jusqu'à 3 atmosphères ; on interrompt alors la communication avec cette batterie et on l'établit avec une deuxième semblable.

La première batterie est alors reliée à un deuxième appareil d'épuration, et traverse d'abord un tube à double enveloppe de vapeur, puis arrive dans un déflegmateur, vase cylindrique, dans lequel existe un système tubulaire traversé par un courant d'eau froide. Le gaz chauffé se refroidit au contact de la paroi froide de ces tubes et les matières condensées s'écoulent. Le gaz, ainsi débarrassé, arrive dans un gazomètre, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le conduit au compresseur. A Donja, Tayla, deux cuves de 60 hectolitres fournissent par ce procédé, journellement, 360 kilogrammes gaz carbonique contenant 0,4 °/₀ d'air.

Les frais s'élèvent à environ 7 couronnes ou 8 fr. 75 par 100.

Dans le procédé amylo, il n' y a pas besoin de disposition spéciale, puisque le gaz se dégage en barbotant dans l'eau et peut être purifié et comprimé de suite.

Les nitrites dans les produits de sucrerie.

Par **M. Andrlik et Stanek.**

(*Zuck. Ind. In Bohmen*, 1902, 229.)

Jusqu'ici on n'a guère donné de détermination quantitative des nitrites dans les produits de sucrerie; il nous semble cependant que ces corps peuvent jouer un rôle important.

Nous avons employé la méthode de Pellet qui consiste à décomposer les nitrites en solution aqueuse par l'acide acétique et le chlorure double de fer et d'ammonium. Dans ces conditions les nitrates ne sont pas attaqués et l'azote dégagé provient uniquement des nitrites. Nous avons borné nos dosages aux produits que l'on pouvait supposer les plus riches en nitrites et en nitrates, c'est-à-dire mélasses et sirops, exceptionnellement masse cuite.

Numéros		Acidité en centimètres cubes potasse N/	Azote nitreux	Azote nitrique
1	Mélasse-Bohème	Alcaline	7 milligrammes	36 milligrammes
2	»	»	4 »	32 »
3	»	»	5 »	28 »
4	»	»	4 »	21 »
5	»	»	5 »	38 »
6	»	»	9 »	56 »
7	»	»	10 »	29 »
8	Masse cuite Hongrie	1,5	9 »	39 »
9	»	4,0	20 »	28 »
10	»	6,5	32 »	74 »
11	Sirop IIe Italie	10,7	41 »	59 »
12	Sirop IIIe Hongrie	10,5	Non dosé	490 »

Les trois derniers échantillons moussent fortement, tandis que les premiers ne manifestent aucun phénomène analogue.

Les doses d'azote nitreux ou nitrique pour les produits de Bohême varient de 0,004 à 0,01 % tandis qu'elles s'élèvent fortement pour les produits de Hongrie ou d'Italie, en même temps d'ailleurs que l'acidité, et alors la mousse se produit.

En rapprochant cette richesse en azote nitreux ou nitrique et cette tendance à la mousse, du fait que des oxydes d'azote se dégagent parfois des fermentations mousseuses des sirops, nous sommes conduits à penser que la présence de grandes quantités de nitrites doit faciliter ou peut-être provoquer les fermentations mousseuses.

Claassen distingue deux espèces de fermentation mousseuse. Suivant que la mousse a lieu simplement à la surface où dans toute la masse du sirop, et dans ce dernier cas, on observe qne de l'oxygène est absorbé tandis que du gaz carbonique se dégage, il admet alors qu'on est en présence d'un phénomène d'ordre chimique, décomposition de non sucre par oxydation.

Von Lippmann a observé la mousse même dans des produits alcalins, et il l'attribue ainsi à un phénomène d'ordre chimique, avec absorption d'oxygène, cette opinion est partagée par Herzfeld et par nous. Tous les sirops et mélasses contiennent sans exception un grand nombre de ferments et on conçoit mal un développement de ceux-ci dans des liquides très visqueux à 90 % matière sèche. Peut-être le développement est il la cause initiale du phénomène en modifiant la composition des jus ou des sirops. Mais il est très probable que les mousses sont dues surtout à une décomposition chimique.

Nous avons constaté dans les gaz, dégagés par les sirops qui moussaient, à la fois du gaz carbonique et du bioxyde d'azote, et ce même mélange a été obtenu aussi en chauffant du sirop, aussi de l'acide acétique. On a employé une masse cuite, en train de mousser et on l'a dissoute dans l'eau additionnée d'un peu d'acide acétique ; en faisant bouillir, 100 grammes de masse cuite ont donné 170 centimètres cubes de gaz formé par 52,3 % CO^2 et 32,3 % AzO. L'eau sur laquelle les gaz avaient été recueillis était fortement acide.

Les échantillons de sirop et de masse cuite, arrière-produits que nous avons étudiés contenaient %.

	I	II	III
Matière sèche	93,46	87,72	87,42
Polarisation.	71,20	54,40	48,00
Saccharose par Clerget.	71,06	Non dosé	51,70
Inverti, en milligrammes cuivre	0,045	0,51	0,40
Cendres	8 23	9,33	13.37
Pureté réelle	76,20	62,0	59,00
Azote total	1,49	1,85	2.22
Azote nitrique	0,074	0,059	0,491
Azote nitreux	0,032	0,041	Non do s
Acidité en centimètres cubes KOH normale.	6,0	10,7	10,0

Ces produits tous trois mousseux se distinguent par une forte acidité et une dose notable d'azote nitreux. D'autre part, ils montrent une certaine caramélisation, de sorte que le sous-acétate de plomb ne suffit pas à les décolorer. Enfin ces sirops sont riches en azote.

Nous obtenons la mousse dans une mélasse tout à fait normale, en lui ajoutant un nitrite et en l'acidifiant par l'acide lactique, il se dégage un mélange gazeux, analogue à celui observé, en chauffant une masse cuite avec de l'acide acétique, puisqu'on trouve sur 100 volumes 54,3 de CO^2 et 58 de AzO. Le gonflement de la masse n'est que passager, et il reste simplement de la mousse à la surface après le dégagement des gaz.

Il semble donc que nous devions considérer la mousse comme produite non seulement par un dégagement de gaz carbonique, mais encore par le bioxyde d'azote qui provient de la décomposition des nitrites.

On doit attribuer ces mousses anormales à la composition des betteraves, riches en matières azotés ayant vécu sur un sol contenant beaucoup de nitrates : et ayant subi après la récolte une transformation d'une partie de ces nitrates en nitrites. Pour que les jus contenant des nitrites puissent donner la mousse, il faut aussi qu'ils soient capables de perdre leur alcalinité et devenir acides pendant la concentration de la cuite.

C'est ce qui arrive aux jus riches en acides et à ceux qui proviennent de betteraves échauffées ou avariées ; ces mêmes jus renferment du sucre inverti et par décomposition de celui-ci il se produit des acides organiques qui saturent l'alcalinité restante. L'alcalinité disparait donc de la cuite, et la destruction d'inverti continuant, la masse devient acide, donnant naissance à une nouvelle inversion. D'autre part, les nitrates peuvent être réduits à l'état de nitrites par des actions bactériennes, soit dans la betterave avariée, soit dans les jus de diffusion ou les sirops. On a donc une masse cuite acide, l'acidité décompose les nitrites et la mousse se produit.

Influence de l'acide carbonique sur l'action diastasique.

Par **M. O. Mohr.**

(*Woch. für. Brauerei*, 1902, p. 94.)

Les travaux de Baswitz parus dans les *Berichte der. Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1878 et 1879, sont rarement cités, malgré leur importance. Baswitz a, en effet, montré que l'acide carbonique favorise en général l'action de l'amylase ; pour certains amidons, on n'obtient avec de faibles doses de diastase aucune saccharification appréciable, lorsque l'acide carbonique est rigoureusement éliminé ; pour d'autres amidons, au contraire, la saccharification atteint à peu près le même terme avec ou sans gaz carbonique. Baswitz pense que dans ce dernier cas, l'amidon renferme des subtances capables de favoriser l'amylase au même degré que le gaz carbonique.

J'ai cherché à examiner si la réaction de l'amidon a quelque importance, en étudiant en même temps l'action de faibles doses d'acides ou d'alcalis, les premières passant pour favorables, les secondes pour destructives.

On prépare un empois de 2,5 gr. amidon séché à l'air avec 200 centimètres cubes eau, et on ramène à 53-55°. On ajoute 5 centimètres cubes d'un extrait de malt à froid (5 grammes malt par litre eau) et un échantillon est mis à l'abri de gaz carbonique, l'autre dans une atmosphère de ce gaz et tous deux maintenus à 53-55° pendant 2 heures.

On plonge les deux vases dans l'eau bouillante, refroidit et complète à 250 centimètres cubes. Le dosage de maltose est fait sur 25 centimètres cubes répondant par conséquent à 0,25 gr. d'amidon. On a désigné par traces, toute quantité de maltase inférieure à 5 milligrammes ; en cuivre réduit.

On a fait l'essai précédent sur 6 échantillons de fécule : deux avaient une réaction neutre, une faiblement alcaline, une fortement alcaline, une acide, et la dernière était de l'amidon soluble, à réaction faiblement alcaline.

Amidon	Réaction	Malt réformé $^0/_0$. Matière sèche de l'amidon — Sans CO^2	Avec CO^2
I	Neutre	Traces	32,4
II	Faiblement alcaline	»	31,8
III	Fortement alcaline	»	39,89
IV	Acide	environ 10 $^0/_0$	25,56
V	Amidon soluble Faiblement alcaline	environ 5 $^0/_0$	31,35
VI	Neutre	environ 8 »	29,51

Le maximum de maltose a été réalisé par une fécule à réaction fortement alcaline en présence de

gaz carbonique. On ne peut déduire de là que l'action de l'acide carbonique a atteint son maximum, en donnant 30-32 % de maltase, puisque l'échantillon III a fourni près de 40 %, alors qu'une partie du gaz carbonique est passé à l'état de bicarbonate, grâce à la réaction alcaline de la fécule.

La série d'essais suivante faite avec la fécule neutre n° VI montre que l'action de l'acide carbonique est encore rendue plus favorable en présence d'asparagine. Celle-ci étant déjà à elle seule capable d'activer la saccharification avec très peu d'asparagine, 0,01 pour 250 centimètres cubes d'empois à 1 %, le maximum est atteint par l'action simultanée du gaz carbonique et de l'acide ; pour 0,05 asparagine, la dose de maltase est à peu près indépendante de ce gaz, enfin pour des quantités d'amides de 0,1 à 0,5 gr. la saccharification est un peu retardée par le gaz carbonique ; et elle est aussi moins avancée qu'avec les doses inférieures d'asparagine. Il y a donc pour celle-ci une dose optima.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Asparagine pour 2,5 amidon	Maltose % de fécule sèche	
	Sans CO^2	Avec CO^2
0,00	environ 8,00	29,51
0,01	30,30	36,26
0,05	36,17	35,16
0,10	44,07	33,20
0,20	43,16	33,25
0,50	38,32	33,29

Le tableau suivant donne les résultats obtenus avec des doses croissantes d'acide lactique ; avec ou sans présence simultanée de l'acide carbonique.

Acide lactique pour 2,5 amidon	Maltose % fécule sèche	
	Sans CO^2	Avec CO^2
1 milligramme	34,78	17,87
2 »	23,57	12,69
20 »	traces	traces

L'action favorable par elle-même de l'acide lactique est gênée ou renversée par l'acide carbonique et cela se confirme, puisque des doses d'acide lactique de 2 milligrammes pour 250 centimètres cubes de solution gênent dans la production de maltose, et que 10 milligrammes arrêtent la saccharification.

L'action liquéfiante n'est au contraire nullement gênée, ce qui montre une fois de plus que la liquéfaction et la saccharification sont tout à fait indépendantes.

On a pris enfin les amidons III, IV et VI, et on en a fait des empois à 1 % en ajoutant un milligramme acide lactique pour 2,5 fécule, on opère ensuite avec ou sans gaz carbonique.

Numéros	Réaction	Maltose % matière séche	
		Sans CO^2	Avec CO^2
III	Alcaline	environ 8 %	41,10
IV	Acide	33,72	31,65
VI	Neutre	34,78	17,87

Nous pouvons tirer de ces essais les conclusions suivantes :

1° Les écarts entre les doses de maltose formées par de faibles doses de diastase en l'absence de CO^2 ne paraissent pas dus uniquement à la réaction de la fécule, cependant la réaction acide de la fécule paraît plutôt favorable.

2° En présence de CO^2, on obtient avec les divers amidons essayés, à peu près la même proportion de maltose 30-32,5 de maltose % fécule séché.

3° L'action favorable de l'asparagine est accrue par CO^2 si l'acide est en très petite quantité et gênée au contraire si la dose est plus forte.

4° L'effet favorable de l'acide lactique est paralysé par CO^2 dès que l'on a dépassé l'optimum pour l'acide lactique. L'optimum varie avec la nature de l'amidon employé.

5° Il n'y a d'effet favorable de CO^2 que si l'on opère avec de faibles doses d'amylase.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 3 novembre. — Au sujet de deux trypanosomes des bovidés du Transvaal. Note de M. A. Laveran.

Le trypanosome découvert par M. Theiler, vétérinaire au Transvaal, produit la maladie, très répandue dans l'Afrique du Sud et désignée sous différents noms, sous celui de *Galziekté* (maladie de la bile) notamment. Cette maladie est inoculable de bovidé à bovidé et paraît absolument spéciale à ce genre de mammifères. Outre ce trypanosome, il en existe un autre, le *trypanosome transvaaliene*, mais on ne sait quelle maladie il engendre.

— Sur l'égalité de la vitesse de propagation des rayons X et de la vitesse de la lumière dans l'air. Note de M. R. Blondlot.

— Sur les lueurs crépusculaires récentes. Note de M. Perrotin.

S A. le prince de Monaco fait hommage à l'Académie d'un volume portant pour titre : *La carrière d'un navigateur*, par Albert Ier, prince de Monaco.

— Analyse de neuf échantillons d'air recueilli dans les galeries d'une mine de houille, par M. N. Gréhant.

Le résultat le plus important fourni par ces analyses est que la quantité de formène a varié entre 3,5 à 7,5. Ce sont des quantités vraiment élevées et dangereuses puisque à 6 $^0/_0$ il y a inflammation.

— La résolution monographique du triangle de position pour une latitude donnée. Note de M. Maurice d'Ocagne.

— Sur les transcendantes uniformes définies par les équations différentielles du second ordre. Note de M. R. Liouville.

— Sur la formation des gouttes liquides et la loi de Tate. Note de MM. Leduc et Sacerdote.

Cette note est une réponse à la communication faite par MM. Guye et Perrot sur le même sujet.

— Remarque sur une note récente de M. Ponsot sur la force électromotrice d'un élément thermoélectrique, par M. Pellat.

— Sur la résistance électrique du sulfure de plomb aux très basses températures. Note de M. Edmond van Aubel.

Le sulfure de plomb coulé se comporte, entre + 20°,2 et — 187°,2, comme les métaux purs, et sa résistance électrique est considérablement plus faible que celle de la pyrite naturelle FeS^2 dont la résistance diminue quand la température s'élève.

— Sur un chlorosulfate d'aluminium. Note de M. Recoura.

Une solution de sulfate d'aluminium chauffée à l'ébullition avec un grand excès d'acide chlorhydrique donne un chlorosulfate de formule $AlSO^4Cl$, $6H^2O$, très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Ce sel se dissocie facilement, rapidement et même immédiatement dans l'eau. Le sulfate ferrique ne produit pas de sel analogue.

— Sur un procédé général de formation des azotures métalliques. Note de M. Guntz.

Ce procédé consiste à produire les azotures métalliques au moyen de l'azoture de lithium que l'on chauffe avec le chlorure du métal dont on veut obtenir l'azoture. Pour préparer celui de fer on chauffe l'azoture de lithium avec le sel double $FeCl^3KCl$ qui donne FeAz. En partant de $FeCl^2$. 2 KCl on a Fe^3Az^2. Il y a aussi réaction avec $CrCl^3$.

— Sur le baryum d'ammonium et l'hydrure de baryum. Note de M. Mentrel.

Le baryum ammonium s'obtient en faisant passer au courant de gaz ammoniac sur du baryum à des températures inférieures à + 28° C. et sa formule semble être $Ba(AzH^3)^6$. Si l'on opère à une température de 280° il se forme l'amidure $Ba(AzH^2)^2$ et à des températures plus élevées il y a production d'azoture Ba^3Az^2. L'amidure de lithium donne lieu à une transformation analogue qui se produit probablement aussi pour l'amidure de sodium.

— Sur quelques produits d'oxydation de l'aniline par l'oxygène de l'air Note de M. Istrati.

Si l'on fait passer un courant d'air dans de l'aniline portée à l'ébullition, il se forme peu après un produit solide qui envahit toute la masse. Ce produit est cristallin. Après traitement par l'alcool à froid et filtration on obtient une masse rouge brunâtre qui, reprise à froid par le chloroforme, cède à ce dernier un corps rouge, tandis qu'il reste une partie insoluble cristalline qui semble devoir être représentée par la formule

$$C^6\left(\begin{array}{l} O \\ \| \\ Az - C^6H^5 \\ | \\ Az - C^6H^5 \\ \| \\ O \end{array}\right)^3$$

Il fond à 238-239°. Le corps rouge soluble dans le chloroforme est en aiguilles soyeuses fusibles à 207-208° C., il paraît répondre à la formule

$$(C^6H^5 - AzH)^3 \equiv C^6H^2 - O - C^6H^3 \equiv (AzH - C^6H^5)^3$$

— Sur une matière albuminoïde extraite du grain de maïs. Note de MM. Donard et Labbé.

Le maïs réduit en farine et privé de son huile par traitement à la benzine cède à l'alcool amylique anhydre et chaud une matière albuminoïde que l'on précipite de sa solution amylique par le benzène. Traité par la méthode de Ritthausen le maïs donne un mélange de matières albuminoïdes d'où l'alcool amylique extrait la matière ci-dessus indiquée. Cette substance dénommée *maïsine* est une poudre blanche extrêmement fine et légère, elle répondrait à la formule $C^{184}H^{300}Az^{40}O^{51}S$. La teneur du maïs en maïsine est de 4 à 4,5 % environ.

— Sur le dosage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique dans les airs viciés. Note de M. Ferdinand Jean

Le procédé de dosage indiqué dans cette note consiste dans l'emploi d'un appareil constitué par trois flacons valeurs en verre A B C contenant, l'un du nitrate d'argent ammoniacal au centième pour l'oxyde de carbone, l'autre de la soude ou de la potasse demi normale, assez fortement colorée avec du bleu C4B pour l'acide carbonique et le dernier de l'acide sulfurique à 66° Bé. Avec cet appareil l'on peut doser des quantités très faibles de CO et de CO^2 dans les airs viciés, par simple mesure du volume d'air qui a traversé l'appareil.

— Recherches sur le bourgeonnement du *Rhabdopleura Normanni* (All). Note de MM. Vaney et Conte.

— Sur la continuité fibrillaire des cellules épithéliales et des muscles chez les *Nebalia*. Note de M. Alph. Labbé.

— Le rythme vital. Note de MM. Vaschide et Vurpas.

— M. Malécot adresse une note intitulée : *De l'équilibre du ballon libre et indépendant, réalisé à toute altitude, sans communication avec la surface terrestre.*

— M. Cipriani adresse une nouvelle note sur les volcans.

— A la Commission de l'aéronautique sont adjoints : MM. Janssen, Bouquet de la Grye et Violle.

Séance du 10 novembre. — Sur les transcendantes uniformes définies par l'équation ; $y'' = 6y^2 + x$. Note de M. Painlevé.

— Sur les quasi-ondes. Note de M. Duhem.

— Observations et expériences complémentaires relatives à la détermination de la vitesse des rayons X. Sur la nature de ces rayons. Note de M. Blondlot.

En résumé l'hypothèse de E. Wiechert et sir Georges Stokes sur la nature des rayons X rend compte de tous les faits connus jusqu'à présent. Les rayons de Röntgen consistent non en vibrations continues de l'éther mais en pulsations isolées extrêmement brèves.

— Etude sur le climat de Toulouse, 1863-1900. Note de M. Baillaud.

— M. Haton de la Goupillière annonce à propos de la note de M Gréhant que les règlements administratifs ont prévu les objections soulevées par les analyses de ce chimiste et qu'il se peut que l'air étudié doive sa forte proportion de grisou à des poches formées dans une cloche ou dans le remous du chapeau d'un boisage.

— M. Zeiller fait hommage à l'Académie de l'Atlas de la Flore fossile des gîtes de charbon au Tonkin, il fait également hommage d'une note de M. Vidal, l'éminent géologue de Barcelone, *Sur quelques empreintes végétales du Kimméridgien de Santa Maria de Meya, province de Lérida.*

— M. Poincaré fait hommage de son ouvrage intitulé : *Science et hypothèse.*

— M. le Dr Kambaco-Pacha fait hommage d'une brochure intitulée : *Les monuments mégalithiques de l'Armorique et leurs sculptures lapidaires.*

— M. le ministre de l'Instruction publique transmet une lettre adressée de Sydney contenant des documents relatifs à un tremblement de terre qui s'est produit dans l'Etat de South Australia, le 19 septembre dernier.

— Sur l'état actuel du volcan de la montagne Pelée, à la Martinique. Lettre de M. Lacroix.

Dans cette lettre l'auteur raconte l'ascension qu'il a faite au cratère de la montagne Pelée.

— La pesanteur le long du parallèle moyen. Note de M. J. Collet.

— Sur les substitutions crémoniennes dans l'espace. Note de M. Autonne.

— Sur la rupture et le déplacement de l'équilibre. Note de M. Jouguet.

— Sur l'équivalence des systèmes différentiels. Note de M. Cartan.

— Sur certaines égalités remarquables Note de M. Stekloff.

— Sur le phénomène de Hall et le pouvoir thermo-électrique. Note de M. Edmond van Aubel.

Les résultats donnés dans cette note démontrent que l'effet de Hall est le plus intense dans le mélange bismuth et sulfure de bismuth. Dans cette plaque, le phénomène à une intensité triple de celle que donne la lame de bismuth pur.

— Sur la conductibilité des solutions aux basses températures. Note de M. Kunz.

Les expériences faites sur la conductibilité des électrolytes à des températures aussi basses que possible montrent bien clairement le contraste des propriétés des électrolytes et des métaux. Tandis que la *résistance* de ceux-ci s'annule au zéro absolu c'est la conductibilité des électrolytes qui semble y tendre vers une valeur nulle.

— Nouvelles expériences sur la résistance électrique du sélénium et ses applications à la transmission des images et des impressions lumineuses. Note de M. Dussaud.

— Production artificielle des rubis par fusion. Note de M. A. Verneuil.

Ces rubis ont été obtenus au moyen d'un chalumeau oxhydrique et au moyen d'une disposition spéciale qui permet de maintenir le produit fondu dans une région de la flamme toujours identique, de produire l'accroissement par couches superposées de bas en haut afin de réaliser l'affinage sur une série de couches minces et enfin d'obtenir la fusion dans des conditions où le contact du produit fondu avec le support soit réduit à une surface extrêmement petite. Les rubis ainsi obtenus ont une magnifique fluorescence rouge, et ont pour densité 4,01.

— Sur les alliages de cuivre et de magnésium. Note de M. Boudouard.

Les alliages de cuivre et de magnésium sont extrêmement fusibles : de 0 à 75 % de cuivre le point de fusion est inférieur à celui du cuivre. Enfin trois points maxima mettent en évidence l'existence de trois combinaisons définies $CuMg^2$ $CuMg$. Cu^2Mg Plus la proportion de cuivre est grande, plus ils deviennent jaunâtres, les alliages ont beaucoup d'analogie avec ceux de cuivre et d'aluminium.

— Sur la présence de la volémite dans quelqnes Prémulacées. Note de MM. Bougault et Allard.

Les parties souterraines du *Primula Gandiflora* contiennent le principe sucré appelé *Volémite* par M. Bourquelot, d'autres primulacées telles que le *Primula elatier*, le *Primula officinalis* et une grande variété de *Primula* à fleurs rouge foncé ont fourni le même produit. Cependant il faut remarquer que certaines constantes indiquées par la volémite doivent être modifiées, telles sont son pouvoir rotatoire et son point de fusion, ainsi que le point de fusion de son éther éthylique.

— Essai sur la constitution chimique des copals. Note de M. Marcel Guédras.

Plus un copal est dur, plus il donne d'acide à la distillation. Les huiles sont solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone ainsi que dans les huiles végétales mais insolubles dans les carbures térébéniques. L'odeur de la terpine dans le distillatum de l'huile oxydée par l'acide nitrique et la présence de gouttelettes huileuses à odeur camphrée permettent de supposer que les copals sont constituées par des terpines à certains degrés d'oxydation.

— Sur les groupements de cristaux d'espèces différentes Note de M. Wallerant.

— Sur le développement de l'ovule des Asclépiadées. Note de M. Paul Dop.

— Sur le grès nubien Note de M. R Fourteau.

— De la nature des courants électriques du nerf. Note de M. Wedensky.

— Rôle de la fonction adipogénique du foie chez les Invertébrés. Note de Mlle Deflandre.

— Sur l'existence de l'arsenic dans la série animale. Note de M. G. Bertrand.

Tous les animaux examinés depuis les vertébrés supérieurs, jusqu'aux spongiaires, renfermant de petites quantités d'arsenic, le métalloïde se rencontre dans tous les tissus et serait au même titre que le carbone, l'azote, le soufre et le phosphore un élément fondamental du protoplasma.

— M. Armand Gautier présente quelques observations au sujet de la note de M. Bertrand.

— Un nouveau genre de Tératophage, les Hypogastropages. Note de M. Marcel Bardouin.

— Sur la préparation d'un soufre pulvérulent directement miscible aux bouillies cupriques et sur l'efficacité d'un traitement simultané des vignobles contre l'oïdium et le mildew. Note de MM. M. et A. Campagne.

— Sur le fonctionnement et l'alimentation de la fontaine de Vaucluse. Note de M. E. Martel.

Séance du 17 novembre. — Sur lès impuretés de l'oxygène comprimé et sur leur rôle dans les combustions opérées au moyen de la bombe calorimétrique, par M. Berthelot.

La quantité d'oxygène susceptible d'être introduite dans la bombe par une combustion régulière ne fournit qu'une dose nulle ou négligeable de gaz carbonique pendant la combustion tandis qu'elle renferme 0,0005 d'hydrogène libre. Ce point est susceptible de développer 17 2 cal. par sa combustion, soit 2 à 3 millièmes des quantités de chaleur qui s'observent le plus communément, dose faible mais non négligeable.

— Sur les récentes publications émanant de l'Observatoire de Paris. Note de M. Lœwy.

— Sur la visée d'une surface de mercure éclairée par un faisceau de lumière horizontal. Note de M. Lippmann.

— Pendule de Foucault simplifié. Note de M. d'Arsonval.

— Localisation de l'arsenic normal dans quelques organes des animaux et plantes. Ses origines. Note dé M. Armand Gautier.

L'arsenic paraît jouer un rôle universel comme l'azote et le phosphore. Il existe en petite proportion mais sans exception, dans les roches primitives, les terres, la mer, les végétaux et particulièrement les algues, les animaux terrestres et marins. Chez ceux-ci, il se localise surtout dans les organes d'origine ectodermique qui président aux sensations et à la reproduction Il semble jouer, dans les cellules où on le trouve, un rôle analogue à celui du phosphore, mais à un degré éminent.

— Le Nagana et le Mal de caderas sont deux entités morbides bien distinctes. Note de MM. Laveran et Mesnil.

— Effet de l'excision du madriposite chez les Astéries. Note de M. Y. Delage.

— Sur la loi des pressions dans les bouches à feu. Note de M. Vallier.

— Sur l'analogie entre les rayons X et les oscillations hertziennes. Note de M. Duhem.

— M. Gaston Bonnier fait hommage à l'Académie du deuxième fascicule du « Cours de Botanique » publié par lui en collaboration avec M. Leclerc du Sablon.

— M. Legouez adresse un mémoire « Sur une extension de la théorie analytique de la chaleur de Fourier au cas de la congélation. »

— Sur les récentes lueurs crépusculaires observées à Bordeaux. Note de M. Esclangon.

— Sur la représentation approchée des fonctions. Note de M. Stekloff.

— Sur la structure des groupes infinis. Note de M. E. Cartan.

— Sur les électrodes bipolaires, Note de MM. Brochet et Barillet.

— Sur la constante de temps caractéristique de la disparition de la radioactivité induite par le radium dans une enceinte fermée. Note de M. P. Curie.

La constante de temps qui caractérise la diminution de l'activité d'une enceinte activée, fermée, n'est nullement influencée par les conditions de l'expérience, par la nature du gaz qui remplit l'enceinte ou de la matière qui en constitue les parois. La constante de temps est donc une constante qui ne comporte aucun caractère spécifique et, par suite, elle doit avoir une importance d'ordre général.

— Sur l'hydrogène atmosphérique. Note de M. A. Leduc.

La proportion d'hydrogène contenue dans l'air atmosphérique est au moins six à huit fois plus faible que celle indiquée par M. A. Gautier ainsi que l'a démontré lord Rayleigh et comme le démontre la composition de l'air déduite de la connaissance des densités par rapport à lui de l'oxygène et de l'azote atmosphérique.

— Sur les oxalomolybdites. Note de M. Bailhache.

— Si l'on porte à l'ébullition une solution de sulfate de molybdène $Mo^2O^5.2SO^3$ additionnée de 2 molécules d'acide oxalique par molécule de sulfate, on obtient après précipitation de l'acide sulfurique par la baryte et saturation par le carbonate de potassium un sel rougeâtre qui devient jaune orangé par dessiccation dans le vide. Ce sel répond à la formule $MoO(OH).^3C^2O^3(OH)K$. Il n'est complètement déshydraté qu'à 180°. On prépare de même les oxalomobyldites d'ammoniaque et de baryum. L'oxalomolybdite de potassium est transformé par l'acide nitrique en oxalomolybdate appartenant à la série des corps découverts par M. Péchard.

— Quelques remarques sur la musculamine base dérivée du muscle. Note de M. Posternak.

La musculamine découverte par MM. Etard et Vila dans l'hydrolyse des muscles de veau ne serait autre chose que la cadavérine de Brieger résultant de la putréfaction de la chair de poissons putréfiers et des muscles, etc. Si cette base a été obtenue par MM. Etard et Vila sans qu'il y ait eu intervention d'agents de la putréfaction, on aurait ainsi le premier exemple de la formation de la cadavérine par hydrolyse d'un albuminoïde au moyen des acides.

— Sur la variation des réserves hydrocarbonées dans la tige et la racine des plantes ligneuses. Note de M. Leclerc du Sablon.

La somme des hydrates de carbone transformables en glucose passe par un minimum au mois de mai lorsque la végétation est la plus active augmente jusqu'au mois d'octobre ou de novembre passe par un maximum et diminue ensuite jusqu'au mois de mai. Les tiges et les racines des plantes ligneuses se conduisent donc à ce point de vue comme des organes de réserve.

— Le *Landolphia Pierrei*, espèce nouvelle du Gabon, considérée comme pouvant fournir du caoutchouc. Note de M. Henri Hua.

— Influence des matières organiques sur le développement de la structure anatomique de quelques phanérogames. Note de M. Jules Laurent.

Les substances organiques étudiées, glycérine et glucose, déterminent chez les végétaux des modifications de structure du même ordre que celles qui ont été observées par Dassonville en faisant varier l'aliment minéral de la plante.

— Analogie entre les Carpathes et les Alpes. Note de M. M. Lugeon.

— L'électrolyse des sels métalliques séjournant dans les tissus. Note de M. André Poey.

Un courant voltaïque, traversant le circuit humain, produit une électrolyse interstitielle sur tout son parcours, accompagnée d'un action endosmatique et d'un transport mécanique des ions dissociés, dans le sens du courant, qui se déposent à la cathode, d'après les lois qui régissent l'électrolyse des solutions salines, en rapport avec leurs poids équivalents.

— Appareil pour déterminer la durée des impressions lumineuses sur la rétine. Note de M. Maurice Dupont.

— Production du sommeil et de l'anesthésie générale par les courant électrique. Note de M. Stéphane Leduc.

— Reproduction en nombre illimité des phonogrammes en cire pour musées phonographiques, par le moulage galvanoplastique. Procédé par fusion et procédé par compression et chaleur combinées. Note de M. Azoulay.

— Production de couleurs fixes sur tous genres de cuirs, par l'emploi de sels de molybdène combinés à des matières tannantes ou à des couleurs mordantes végétales. Note de M. Pozzi-Escot.

L'emploi des sels de molybdène permet un nouveau procédé de tannage, identique au procédé Drœher, la laque de molybdène tannin est soluble et possède une grande affénité pour le cuir et les fibres animales.

Séance du 24 novembre. — Vitesse de la lumière ; parallaxe solaire. Note de M. Perrotin.

La vitesse de la lumière déterminée au moyen de la méthode de la roue dentée de Fizeau a été trouvée égale à 299 880 kilomètres dont l'incertitude ne dépasse pas 50 kilomètres.

— Sur l'origine et la dispersion géographique du *Lagomys corsicanus*. Note de M. Depéret.

Le *Lagomys corsicanus* qui avait été trouvé dans le quaternaire de Bastia et de la Sardaigne puis dans le Pliocène moyen du Roussillon, semblent avoir une origine continentale. La découverte de restes de cet animal dans une grotte située à Garcia près de Barcelone, par M. l'Abbé Almera confirme cette hypothèse. Le *Lagomys corsicanus* a dû passer en Corse et en Sardaigne à l'époque ou ces deux îles étaient réunies entre elles et au continent provencal des Maures.

M. Cailletet est adjoint à la Commission d'aéronautique.

M. Fraichet adresse un Mémoire portant pour titre : *Méthodé d'essai des métaux, basés sur la réluctance d'un barreau de traction.*

M. Guerder adresse un mémoire intitulé : *Etude clinique sur une antitoxine tuberculeuse*. Résultats thérapeutiques dans les tuberculoses localisées.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance divers ouvrages et publications adressées par M Bjerknes ; M. Ch Lallemand ; M. Nedelkovitch ; MM. Lortet et Gaillard.

M. Lœwy fait hommage à l'académie au nom de M. Cruls directeur de l'observatoire de Rio de Janeiro, d'un rapport sur les travaux accomplis en 1901, par la commission brésilienne chargée de procédés à l'exploration des sources principales du Javary et à la détermination des coordonnées géographiques de divers points de cette région située aux limites communes du Brésil, du Pérou et de la Bolivie.

— Observations du Soleil faites à l'observatoire de Lyon (équatorial Brumer de 0,16 m.) pendant le troisième trimestre 1902. Note de M. Guillaume.

— Sur la fonctions monodromes à point singulier essentiel isolé. Note de M. Edm. Maillet.

— Sur une extension de la notion de périodicité. Note de M. Esclangon.

— Sur un carburateur automatique pour moteurs à explosion. Note de M. Krebs.

— Sur la construction d'électro diapasons à longues périodes variables. Note de M. Mercadier.

— Sur l'ionisation d'une flamme salée. Note de M. Georges Moreau.

La conductibilité unipolaire d'une vapeur saline est analogue à celle d'une masse d'hydrogène qui entoure un filament de carbone incandescent ou à celle d'une masse gazeuse qui touche un métal illuminé par des radiations ultra-violettes.

— Quelques observations sur l'oxyde uraneux. Note de M. Oechsner de Coninck.

Si l'on calcine à l'air le chlorure d'uranyle il perd son chlore et se transforme en oxyde vert. Avec le bromure on obtient un oxyde rouge brique, puis une modification noire quand on traite la variété rouge par un courant d'hydrogène à chaud. Dans la calcination du bromure d'uranyle le départ du brome est très net et permet de vérifier expérimentalement le poids atomique du brome qui a été trouvé égal a 79,4.

— Sur les combinaisons des cyanures complexes avec les amines de la série grasse. Note de M. P. Chrétien.

La saturation méthodique des acides ferro et ferri cyanhydriques par les isoamylamines primaire, secondaire et tertiaire à permis de préparer une série de sels bien cristallisés. L'isoamylamine primaire donne deux ferro et deux ferricyanures l'un acide et l'autre neutre. Avec la triisoamylamine, il n'y a production que d'un ferrocyanure acide, tandis que il se forme deux ferricyanures.

— Procédé de dosage de la glycérine dans le vin. Note de M. Trillat.

50 centimètres cubes de vin sont évaporés aux 2/3, on ajoute du noir animal, on dessèche, et l'on traite ensuite la masse par l'éther acétique exempt d'alcool et bien desséché, puis on évapore la solution acétique d'abord au bain-marie puis à l'étuve à 50° et l'on pèse.

— Sur la structure des muscles de l'*Anomia Ephippium*. Note de M. Jobert.

— Sur des formes nouvelles et peu connues de *Rhabditis*. Note de M. Aug. Michel.

— La théorie des phytons chez les Gymnospermes. Note de M. Chauveaud.

— Sur le mode de végétation et de reproduction de l'*Amylomyces Rouxii*, champignon de la levure chinoise. Note de M. J. Turquet.

Par son mode de végétation et de reproduction asexuée, l'*Amylomyces Rouxii* doit rentrer dans le genre Mucor et prendre place à côté du *mucor racemosus et cocinelloïdes*. Ce sera donc désormais le *Mucor Rouxii*. Ces résultats viennent confirmer ceux déjà obtenus en 1900, par M. Wehmer.

— Production actuelle du soufre natif dans le sous sol de la place de la République à Paris. Note de M. Stanislas Meunier.

Ce soufre natif provient de la réduction des sulfates calcaires par les substances organiques enfoncées dans le sol.

— Théorie générale de l'action de quelques diastases. Note de M. Victor Henri.

— M Gossuin adresse une note annonçant qu'une secousse de tremblement de terre s'est produite à Busselino, le 21 novembre, à 9 heures du matin (heure d'Italie), et a duré 4 à 5 secondes.

— M. Sberra envoie de Montevideo une note écrite en espagnol, et relative à la navigation aérienne.

— M. Duboin adresse une note : « Sur la production du rubis par fusion ».

— M. Aug. Coret adresse deux notes : « Sur un mode de suspension du pendule, et sur un projet de pendule de Foucault, à force vive ».

— Liste des candidats présentés pour la place laissée vacante par le décès de M. Faye.

En première ligne :

M. Bigourdan.

En seconde ligne par ordre alphabétique :

MM. Andoyer, Deslandres, Hamy, P. Puiseux.

Séance du 1er décembre. — Sur la température d'inflammation et sur la combustion dans l'oxygène des trois variétés de carbone Note de M. Henri Moissan.

La combustion vive des différentes variétés du carbone dans l'oxygène, se produit à des températures qui vont en augmentant avec le degré de polymérisation du carbone. Les diamants deviennent incandescents dans l'oxygène de 800° à 875°, les graphites aux environs de 650° à 700°, les carbones amorphes entre 300° et 500° ; mais chacune de ces réactions vives est précédée d'une réaction d'autant plus lente que la température s'éloigne davantage du point d'inflammation. La braise de boulanger, en particulier, peut brûler très lentement dans l'oxygène sec ou humide, sous une tension voisine de la pression atmosphérique à la température de 100°.

— Recherches expérimentales sur l'adrénaline. Note de MM. Bouchard et Henri Claude.

— Le cœur à l'état normal et au cours de la grossesse. Note de MM. Bouchard et Balthazard.

— Observations à propos des injections physiologiques, par M. Y. Delage.

— Sur l'intégrale de Laplace-Abel. Note de M. Mittag-Leffler.

— Sur les conditions nécessaires pour la stabilité de l'équilibre d'un système visqueux. Note de M. Duhem.

— Tracé des courbes de pression Note de M. E. Vallier.

— MM. Darboux et Hatt sont proposés, en première et seconde ligne, pour faire partie du Bureau de Longitude, en remplacement de M Faye décédé.

— M. Deslandres est nommé membre de la Section d'Astronomie, en remplacement de M. Faye, par 32 voix contre 25 attribuées à M Bigourdan, et une à chacun des deux autres candidats.

— M. Balondrade adresse une note relative à des bombes à fusées paragrêle.

— M. Valeton adresse une note : « Sur la locomotion aérienne ».
— M. Boucaud adresse une note retative à l'Aérostation.
— M. Henri Villard soumet au jugement de l'Académie les résultats d'expériences qu'il a effectuées avec de grandes hélices à très petits pas.
— M. le Secrétaire perpétuel signale une brochure de M. Icilio Guareschi ayant pour titre : « Faustino Malaguti et le sue opere ».
— M. Lœwy fait hommage à l'Académie, au nom de M. Hépites, d'un essai historique sur les travaux astronomiques exécutés en Roumanie jusqu'à la fin du xixe siècle.
— Sur quelques conséquences de certains développements en séries analogues aux développements trigonométriques. Note de M. Stekloff.
— Sur les congruences à plusieurs inconnues relativement à un nombre premier impair. Note de M. R. Levavasseur.
— Sur la généralisation des fractions continues. Note de M. Auric.
— Sur les transcendantes uniformes, définies par des équations différentielles du second ordre. Note de M. R. Liouville.
— Méthode pour évaluer la température dans l'échelle thermodynomique centigrade. Note de M. Ponsot.
— La pesanteur le long du parallèle moyen. Note de M. J. Collet.
— Sur la composition des hydrates de gaz. Note de M. de Forcrand.

Le calcul de la composition des hydrates gazeux au moyen de la formule $\frac{Q}{T'} = 30$ permet de constater que dans la moitié des cas la formule probable déduite de ces calculs est $M + 6\,H^2O$ pour quelques gaz la quantité d'eau est inférieure à $6\,H^2O$, pour d'autres elle est supérieure. Malgré quelques irrégularités il semble que les hydrates contiennent d'autant plus d'eau qu'ils sont plus stables. Enfin, il est probable que les gaz les plus volatils, tels que l'azote, l'oxygène l'hydrogène, l'hélium doivent former des hydrates cristallisés d'une stabilité à peine inférieure à l'hydrate d'argon.
— Transformation de l'acide pyrophosphorique en acide orthophosphorique. Note de M. Giran.
La chaleur dégagée pendant la transformation de l'acide pyrophosphorique en acide phosphorique donne les quantités de calories suivantes :

$$P^2O^7H^4 \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} = 2\,PO^4H^3 \text{ sol.} \ldots + 6{,}97 \text{ cal.}$$
$$P^2O^7H^4 \text{ liq.} + H^2O \text{ liq.} = 2\,PO^4H^3 \text{ sol.} \ldots + 9{,}09 \text{ »}$$
$$P^2O^7H^4 \text{ dis.} + H^2O \text{ liq.} = 2\,PO^4H^3 \text{ liq.} \ldots + 4{,}25 \text{ »}$$
$$P^2 + O^7 + H^4 = P^2O^7H^4 \text{ crist.} + 532{,}23 \text{ cal.} - \text{liqu. } 529{,}94 \text{ cal.} - \text{diss.} + 540{,}16$$

— Aluminate de manganèse. Note de M. Dufau.
En chauffant au four électrique 100 parties d'alumine et 230 parties d'oxyde salin de manganèse, on obtient de l'aluminate de manganèse en cristaux jaune clair et transparent de 4,12 (à 20°) de densité. Il est plus dur que le quartz.
— Sur le dosage de manganèse. Note de MM. Baubigny.
Le procédé de dosage du manganèse, même en liqueur très acide, au moyen des persulfates, ne donne pas des résultats satisfaisants, car le précipité de peroxyde de manganèse entraîne toujours une proportion plus ou moins élevée de métaux qui l'accompagnent. Avec les sels alcalins c'est l'alcali qui est entraîné, c'est ce que démontre l'auteur de la note, et cela a lieu même quand la liqueur est acide.
— Action du chlore et du brome sur les vératrols mononitrés. Note de M. Coutin.
Le vératrol mononitré α et dibromé traité par le brome donne un dérivé tribomé fusible à 116-117° et répondant à la formule :

$$\underset{}{C^6H} - \underset{1}{OCH^3} - \underset{3}{OCH^3} - \underset{4}{Br} - \underset{5}{Br} - \underset{6}{Br}$$

L'action du brome sur le vératrol nitré 4 donne des résultats peu intéressants.
Celle du chlore sur le vératrol mononitré α a donné un vératrol fondant à 110-111° qui est le mononitré et dichloré

$$C^6H - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OCH^3} - \underset{3}{AzO^2} - Cl - Cl$$

Avec le vératrol mononitré 4 on obtient un monitro dichloro vératrol fusible à 46-47°

$$C^6H - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OCH^3} - \underset{3}{AzO^2} - Cl - Cl$$

L'action du chlore sur les vératrols nitrés ne donne pas de dérivé trichloré de telle sorte que l'on doit conclure à la formule de ce corps obtenu en traitant le trichloro vératrol par l'acide nitrique fumant de celle du dérivé tribromé et le représenter par le schéma.

$$C^6H - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OCH^3} - \underset{4}{Cl} - \underset{5}{Cl} - \underset{6}{Cl}$$

— Sur l'hydrogénation de l'acétol. Note de M. André Kling
L'acétol libre en solutions alcaline neutre ou acide, froide ou chaude existe au moins partiellement sous un état qui n'a pas la constitution représentée par la formule CH^3 CO. CH^2OH mais plutôt celle qui en ferait un alcool secondaire : éther oxyde interne

$$CH^3C(OH) - CH^2$$
$$\diagdown O \diagup$$

L'hydrogènation de cet alcool éther oxyde se ferait de la façon suivante.

$$CH^3C(OH) - CH^2 \text{ (}\backslash O /\text{)} \rightarrow CH^3.\ C(OH)(H) - CH^2OH \text{ propylylycol}$$

$$CH^3C(OH) - CH^2 \text{ (}\backslash O /\text{)} \rightarrow CH^3C \begin{cases} OH \\ CH^3 \\ OH \end{cases} \text{ hydrate d'acétone}$$

L'hydrate d'acétone conduisant à l'acétone ou à son produit l'alcool isopropylique.

— Action des amines grasses sur le dibenzoate de méthylène. Note de M. Marcel Descudé.

L'auteur a dans une note antérieure étudié l'action de l'ammoniaque sur le dibenzoate de méthylène en substituant les amines grasses à l'ammoniaque ; on obtient les réactions suivantes :

Amines primaires.

$$\begin{matrix} C^6H^5 - COO \\ C^6H^5 - COO \end{matrix} \rangle CH^2 + 2(R - AzH^2) = 2\left(C^6H^5CO - Az \langle \begin{matrix} R \\ H \end{matrix} \right) + CH^2 \langle \begin{matrix} O \\ \end{matrix} \left(\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \right)$$

Amines secondaires.

$$\begin{matrix} C^6H^5 - COO \\ C^6H^5 - COO \end{matrix} \rangle CH^2 + 2(R^2 - AzH) = 2\left(C^6H^5CO - Az \langle \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \right) + CH^2 \langle \begin{matrix} O \\ \end{matrix} \left(\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \right)$$

Il se forme en même temps du benzoate de l'amine employée. Quand à l'aldéhyde formique on la retrouve à l'état de liberté, On obtient ainsi les dérivés mono-dialkylés de la benzamide.

— Action des éthers halogènés sur le thiosulfocarbamate d'ammonium. Note de M. Marcel Delépine.

Lorsqu'on fait réagir les éthers halogènés sur le thiosulfocarbamate d'ammonium une seule molécules de ces éthers conduit aux éthers thiosulfocarbamiques ou dithio-uréthanes non substitués à l'azote ; une deuxième aux sels des éthers imidodithiocarboniques également non substitués. Les réactions sont de tout point parallèles à celles décrites pour les amines primaires.

I $\quad AzH^2CS - SAzH^4 + RX = AzH^2CS.\ SR + AzH^4X$

II $\quad AzH^2CS.\ SR + R'X = AzH : C(SR)\ (SR').\ HX.$

— Sur la faune ichthyologique des eaux douces de Bornéo. Note de M. Léon Vaillant.

Les collections ichthyologiques rapportées de Bornéo au musée de Leyde comprennent plus de 700 individus représentant environ 150 espèces. 21 de celles-ci seraient nouvelles dont quatre types de genres spéciaux appartiennent à la famille des Siluridœ et à celles des Cyprinidœ.

— Sur les poissons chrondrostomes dans les eaux douces de la France. Note de M. Louis Roule.

— Variations morphologiques et anatomiques présentées par le gésier chez quelques coléoptères. Note de M. Bordas.

— Sur les annélides Polychètes d'eau douce. Note de M. Ch. Gravier.

— L'excrétion chez les Cirripèdes. Note de M. Bruntz.

— Application d'un caractère d'ordre éthologique à la classification naturelle. Note de M. Matruchot.

— Le *Piptocéphalis Tighemana* qui ne peut vivre sur aucune espèce de Champignon hors du groupe des mucoracées peut servir à caractériser ces derniers.

— De la répartition des sphérulins dans les familles végétales. Note de M. Louis Petit.

— Etat actuel du volcan de la Martinique. Note de M. Lacroix.

Le point intéressant de cette note est que, bien que depuis près de deux mois et demi il ne se soit produit à la montagne Pelée aucune grande explosion, les manifestations de l'activité volcaniques ne s'en poursuivent pas moins silencieusement.

— Sur l'évolution de la spermatide chez le *Notonecta glauca.* Note de MM. Pantel et de Sinéty.

— Sur la présence des corpuscules acidophiles paranucléolaires du *locus cœruleus et du locus niger.* Note de M. Marinesco.

— Rapport du poids du foie au poids total de l'animal. Note de M. Maurel.

— Sur les variations du phosphore minéral, conjugué et organique des tissus animaux. Note de M. Percival.

On ne peut pas établir de rapports constants entre le phosphore total et les autres combinaisons phosphorées contenues dans l'organisme. Le phosphore conjugué abonde dans les organes jeunes et dans ceux qui accomplissent au travail notable ; et dans la rate ; il est très peu abondant dans le thymus, les raclures d'intestins, le pancréas, la mamelle Les variations du phosphore organique sont bien plus fortes que celles du phosphore conjugué soit comme quantité absolue soit par rapport au phosphore minéral.

— Recherches physiologiques sur les effets de la sympathicectomie cervicale. Note de MM. Moussu et Charrin.

— Hémoglobinurie musculaire. Note de M. Jean Camus.

— Sur la formation des anticorps dans le sérum des animaux vaccinés. Note de MM. Calmette et Breton.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Note sur le mouillage du coton

Par **M. Ed. Justin Mueller**

(*Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, année 1902).

Pour mouiller le coton, c'est-à-dire pour le rendre apte à se teindre on lui fait, dans la plupart des cas, subir une opération appelée *débouillissage* et quand on veut le mouiller rapidement on ajoute généralement à un bain chaud ou bouillant du sulforicinate de soude ou d'ammoniaque.

Le coton écru se mouille très difficilement à l'eau, même bouillante ; pour le mouiller rapidement, instantanément, on a recours au sulforicinate qui a la propriété de faciliter le mouillage, les savons possèdent aussi cette particularité et même à un degré plus prononcé. Pour bien nous rendre compte de la valeur d'nn savon à cet effet nous avons fait des essais comparatifs dont les résultats sont les suivants :

Avec de l'eau fortement calcaire, titrant environ 30° à 33° hydrotimétriques, additionnée d'un gramme de carbonate de soude calciné par litre ont donné :

1	2	3	4	5	6	7
Un savon à l'huile de palme contenant 65 °/₀ de corps gras le meilleur résultat. Mouillage parfait.	Un savon à l'huile d'olive (pulpe) contenant environ 65 °/₀ de corps gras, un résultat légèrement inférieur à 1.	Un savon d'oléine contenant 65 °/₀ de corps gras, un résultat à peu près égal à 2, mais plutôt moins bon.	Du sulforicinate à 45 °/₀ de corps gras, un résultat légèrement moins bon que 3.	Un mélange de sulforicinate et de savon de pulpe, un résultat un peu inférieur à 4.	Un savon industriel bon marché contenant environ 40 °/₀ de corps gras, un résultat moins bon que 5.	Eau additionnée de 1 gr. carbonate de soude calciné par litre, un mouillage absolument imparfait.

Avec de l'eau de condensation, sans addition de soude, ont donné :

1	2	3	4	5	6
Savon à l'huile d'olive (pulpe), le meilleur résultat. Mouillage parfait	Savon d'oléine.	Savon d'huile de palme.	Mélange de sulforicinate et de savon de pulpe légèrement inférieur à 3.	Sulforicinate inférieur à 4.	Eau de condensation. Mouillage absolument imparfait.
	à peu près égal à 1, mais légèrement inférieur (2 et 3)				

Dans les deux cas les mêmes savons et le même sulforicinate ont servi. Les proportions de savon et de sulforicinate ont été prises de façon à avoir dans chaque cas la même quantité de corps gras. Tous les essais ont été faits à la même température, environ 90° C. Pour que le degré de mouillage fût bien perceptible chaque bain a été additionné d'une quantité égale d'un colorant diamine. Pour ce qui concerne l'effet d'un savon il n'est pas exclu que l'alcalinité plus ou moins prononcée peut avoir une petite influence, de même que la saponification plus ou moins bien faite et les corps étrangers qui peuvent se trouver dans un savon de qualité inférieure. Comme conclusion. un savon pur de bonne fabrication provoque le mouillage du coton plus facilement que le sulforicinate, la différence de mouillage des trois savons purs essayés est petite et devient conforme en prolongeant l'opération.

Les applications industrielles qu'on peut tirer de ces observations sont multiples, ces dernières nous ont, en effet, en les appliquant pratiquement, déjà rendu de grands services.

Mars 1902.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 8 octobre 1902.

Blanchiment, liquide proposé par M. Cuénod. — Rapport de M. G. Jæglé. — Le rapporteur a reconnu au liquide adressé par M. Cuénod à la Société industrielle les qualités chimiques et physiques annoncées. L'intérêt de ce produit réside surtout dans l'appareil où il prend naissance. Quant à son prix de revient, il ne saurait être déterminé que par des expériences en grand.

Des essais vont être entrepris par M. Jæglé sur un électrolyseur que M. Cuénod consent à établir dans la fabrique de MM. Duméril, Jæglé et Cie, à Vieux-Thann, dans le but de réaliser ces essais.

Réserves azoïques sous bleu d'indigo vapeur. — M. Colli, reprenant les essais de MM. Bloch et Schwartz, remplace le soufre par des acides organiques ou des sels acides susceptibles de neutraliser la soude et d'enlever ainsi au glucose son pouvoir réducteur. Le blanc obtenu n'est pas suffisant. Le procédé suivant donne de bons résultats :

Foularder en glucose, β-naphtol, soude et *parascife*, sécher.

Impression d'une réserve faite avec un mélange de soufre précipité, eau de gomme, sulfate d'alumine et solution de diazo.

(Suit la liste des bases essayées).

On imprime ensuite de l'indigo bleu, clair ou foncé, épaissi à la soude et british gum.— On vaporise de 15 à 30 secondes.

Les bases qui donnent les meilleurs résultats sont :

Pour orangé : m-nitraniline, p-toluidine, xylidine, orange d'azophore MN ;

Pour rouge : o-anisidine, m-amido-p-créso éthyléther, cumidine β-naphtylamine. Rose d'azophore A ;

Pour brun : Tolidine, benzidine.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Jules Brandt, à Cosmanos.

Enlevages blanc et couleur sur noir d'aniline, bleu marine, bordeaux sur laine (Pli n° 665, du 8 août 1891).

Sur noir d'aniline. — M. Jaquet plaque la laine avec une couleur composée de prussiate rouge, chlorate, vanadate, chlorhydrate d'aniline. Après séchage, il imprime une couleur à l'albumine avec blanc de zinc, acétate et hyposulfite de soude. Vaporiser 5 à 10 minutes au Mather et Platt, passer en eau chaude et sécher.

On colore l'albumine avec du sulfure de cadmium, du vert Guignet ou une laque rouge. Le blanc de zinc masque le ton jaune que prend la laine au vaporisage.

Blanc sur marine. — On plaque la laine avec une couleur à l'adragante renfermant : chromotrope, chromate de potasse, cristaux de soude, chlorate de soude, glycérine. On ajoute par litre de couleur environ 6 grammes de bleu soluble (Wasserblau).

Sur ce fond on imprime un blanc composé de : gomme, blanc de zinc, oxyde stanneux, albumine d'œuf, blanc de zinc, glycérine ; vaporiser et laver.

Blanc sur grenat. — On opère de même pour obtenir le grenat, il suffit de nuancer le marine avec du bordeaux S.

L'examen de ce travail est confié à M. Henri Schmid.

Réserves blanc et couleur sous indigo vapeur. — Pli n° 670, du 12 octobre 1891. — M. Feer imprime sur coton les éléments destinés à fournir, par vaporisage, un savon insoluble sur la fibre Par exemple, de l'huile ou un autre corps gras, en présence d'acétate de chaux, de baryte, de magnésie, d'étain, de plomb. On vaporise 1 heure et on passe en cuve d'indigo. Le petit bleu est parfaitement réservé.

L'auteur recommande également l'emploi d'une émulsion de cire dans le borax en solution.

Ces réserves sont épaissies à l'adragante. On peut les colorer en les mélangeant à des couleurs vapeur à l'alizarine, la graine de perse, etc.

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Robert Bruckmann, chimiste à la Mer-Rouge.

Nitrosométhyldiphénylamine et dérivés. — Pli n° 684 du 9 avril 1892. — MM. Grimaux et Cloez ont préparé un dérivé mononitré de la méthyldiphénylamine donnant une indazine ; un bleu Meldola ; une matière colorante rouge avec la résorcine ; une oxésine avec l'acide gallique ; des eurhodines avec les métadiamines ; un bleu-vert éclatant (sur soie et sur tannin) résulte de l'action de cette nouvelle nitroso sur le chlorhydrate de diéthyl-méta-amidophénol.

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Ch Vaucher.

Chlorate de potasse électrolytique, par M. Terrisse. — Pli cacheté n° 693, du 30 juin 1892. — L'auteur part du chlorure de calcium et du chlorure de potassium (ou du chlorure de sodium pour le chlorate de soude) et soumet les solutions à l'action d'un courant de 5 à 6 volts et de 10 ampères ; on chauffe le bain au bout de quelques temps. Le chlorate de chaux formé est chauffé avec du chlorure de potassium ou de sodium pour obtenir les chlorates correspondants.

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Nœlting.

Acide sulfurique, fabrication au moyen de l'ozone, par M. Terrisse. — Pli cacheté n° 694, du 30 juin 1892. — L'auteur décrit le moyen qu'il emploie pour réaliser l'oxydation de l'acide sulfureux par l'ozone ou l'air ozonisé.

L'examen de ces deux plis est renvoyé à M. Wyss.

Gravure de 25 hachures au millimètre. — M. Keller-Dorian annonce au Comité qu'il est arrivé à produire une gravure comportant 25 hachures au millimètre Il lui soumet en même temps une molette destinée à réaliser cette gravure dont le degré de finesse n'a jamais été atteint, et des échantillons de satin apprêté avec un rouleau de ce genre et dont l'aspect soyeux est au moins égal à l'effet obtenu par Mommer, dont la patente a donné lieu, récemment, a un procès retentissant.

Congrès international de chimie appliquée, Berlin 1903. — Le Comité se fera représenter à ce congrès par MM. Nœlting et Freyss.

Etude du mordant gras pour rouge turc. — M. de Niederhæusern annonce qu'il est arrivé à mordancer le tissu dans des conditions telles que ce dernier est susceptible de prendre sa charge d'alumine dans un simple bain d'alun.

L'auteur reviendra prochainement sur cette question dont l'étude n'est pas terminée.

Séance du 12 novembre 1902.

Rapport de M. Henri Schmid sur le pli cacheté n° 665, *de M. Eug. Jaquet, du* 8 *août* 1891 (*Enlevages*). — M. Henri Schmid présente son rapport sur le pli cacheté déposé par M. Eugène Jaquet concernant des procédés pour obtenir sur laine des rongeants blancs et colorés sur fond noir, bleu marine, bordeaux, etc.

Le comité demande l'impression du pli de M. Jaquet ainsi que du rapport de M. Schmid.

Traité de la teinture (*Cassella*). — La maison L. Cassella et Cie a envoyé deux exemplaires de son *Traité de la teinture du coton*, l'un en français, l'autre en allemand. Le comité lui adresse ses remerciements.

Décomposition sur tissu des huiles pour rouge turc. — M. de Niederhæusern lit une note sur la décomposition sur tissu d'huiles solubles pour rouge turc et sur quelques propriétés du mordant gras qui en résulte.

Dans son remarquable travail sur le mordançage pour rouge turc, ancien procédé, M. Driessen avait prévu que le mordant gras produit sur la fibre de coton, par la décomposition des sulfoléates, posséderait aussi la propriété d'attirer l'alumine d'une simple solution d'alun non neutralisée. L'auteur a confirmé cette hypothèse et il a précisé les conditions dans lesquelles se produit cette décomposition. Il résulte d'une série d'expériences entreprises dans des conditions diverses et avec le sulforicinate d'ammoniaque, aussi bien qu'avec celui de soude, que la fixation se produit uniquement par suite de la dessication de la solution du mordant sur le tissu. La chaleur, le vaporisage, l'oxygène, l'acide carbonique, n'ont aucune influence ; le séchage seul est suffisant. On peut, d'après cela, produire un rouge turc avec les simples opérations suivantes :

1° Huilage ; 2° Séchage à la température ordinaire ou à une température plus élevée ; 3° Lavage ; 4° Passage dans un simple bain d'alun à la température ordinaire ; 5° Lavage ; 6° Teinture dans un simple bain d'alizarine ; 7° Lavage.

La petite quantité de chaux nécessaire est fournie par l'eau.

Le comité demande l'impression de cette intéressante communication.

NÉCROLOGIE

John Hall Gladstone (1).

John Hall Gladstone est né à Londres en 1827, il étudia la chimie à l'University College avec Thos. Graham à Londres et avec Liebig à Giessen ; il ne tarda pas à se distinguer par ses travaux qui se tinrent sur les confins de la physique et de la chimie. Ses premières recherches, publiées en 1845, avaient pour titre : Contribution à l'histoire chimique du coton-poudre et de la xyloïdine. On peut se rendre compte de la jeunesse qu'il avait, quand il fût connu, si l'on se rappelle qu'il devint membre de la Société Royale en 1853. Il fût membre du conseil pendant les années 1863-1864 et 1866-1868 ; il était un des premiers membres de la *Society of Chemical Industry*.

Gladstone devint membre de la *Chemical Society* en 1848 et fût élu membre du Conseil quatre ans plus tard. De 1850 à 1852 il fit des conférences de chimie à *St. Thomas's Hospital*, et en 1874 il fut nommé professeur titulaire de chimie à la *Royal Institution*. Le Dr Gladstone fit de bonne heure des études du spectre solaire pour démontrer que les raies du spectre de Frauenhofer n'étaient pas les mêmes, au lever et au coucher du soleil, que celles observées en plein jour et fit voir qu'un grand nombres des bandes d'absorption devaient être occasionnées par l'atmosphère terrestre. Son plus grand mérite découle incontestablement de ses recherches optiques sur la réfraction atomique et le pouvoir dispersif des éléments. Il fût l'un des fondateurs de la chimie physique ; en réalité c'est à lui que l'on doit la conception de la réfraction moléculaire. Il reçut de la Société Royale, en 1897, la médaille de Davy pour ses travaux. Parmi ses travaux les moins connus, ses recherches sur l'histoire de la métallurgie offrent beaucoup d'intérêt ; par exemple, il montra que l'usage du bronze en Egypte remonte à 3 700 ans avant Jésus-Christ et que non seulement on employait cet alliage, mais que le titre de cet alliage était celui que l'on a retrouvé dans des périodes plus récentes : le rapport du cuivre à l'étain étant de 9 à 1. Son savoir scientifique fût mis à la disposition de son pays dans diverses occasions ; ainsi il fût membre de la Commission Royale des phares de 1859 à 1862 et un an plus tard il fût désigné par le Ministère de la Guerre pour faire partie de la commission du coton poudre. La Société de Physique le prit comme premier président en 1874, il présida la Société chimique (Chemical Society) de 1877 à 1879 et fût l'un des six derniers présidents de cette société, ayant fait partie de la société pendant 50 ans, et auxquels on offrit un banquet, en 1898. Il s'intéressait beaucoup au mouvement philanthropique et aux questions d'instruction ; pendant une longue période de 21 années, qui commença en 1873, il rendit de grands services aux contribuables de Londres comme membre de la commission des écoles (School-Board). Sa mort eu lieu le 6 octobre.

Voici quel est le haut témoignage d'un de ses contemporains. « Peu d'hommes ont été aussi fidèles pendant une longue vie à de grandes idées et ont, en même temps, contribué autant au bonheur de l'humanité. »

(1) *Journ. of. Soc. Chem. Industrg*, 1902, 1321.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SEPTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 734 FÉVRIER **Année 1903**

THERMOCHIMIE

A PROPOS D'UN LIVRE RÉCENT DE M. MARCELIN BERTHELOT

Par **M. P. Duhem**

Professeur de Physique théorique à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux,
Correspondant de l'Institut.

Le *Moniteur Scientifique* a toujours montré son indépendance en publiant indifféremment les travaux des savants français et étrangers. Dès qu'un chimiste allemand M. Fritzsche eût montré que la synthèse de l'alcool revenait à Faraday et Hennel et nullement à M. Berthelot, le *Moniteur Scientifique* n'a pas hésité à reproduire, dans le numéro de septembre, intégralement, cette démonstration lumineuse.

Aujourd'hui que la thermochimie est de plus en plus à l'ordre du jour, il rendra justice aux fondateurs de cette science, P. A. Favre et Julius Thomsen, en reproduisant un opuscule, qui date de quelques années, et très remarquable de M. Duhem, mais qui jamais n'a pu voir le jour dans les *Annales de Chimie et de Physique* (1) où il avait sa place toute désignée.

Ce travail sera en même temps une suite naturelle à l'article de M. Fritzsche en ce qui concerne l'historique des principales découvertes du siècle dernier. [N. D. L. R.]

I

En 1879, M. Marcelin Berthelot avait publié un ouvrage considérable intitulé : *Essai de Mécanique chimique, fondée sur la Thermochimie ;* cet ouvrage était le résumé et la synthèse des recherches faites, pendant près de vingt ans, par l'infatigable expérimentateur et par ses élèves, dans le domaine de la calorimétrie chimique ; en poursuivant ses recherches. M. Berthelot était allé, selon son expression, « jusqu'au bout de sa propre pensée », et il ne semblait pas qu'il dût jamais, dans la suite des années, modifier le plan général de l'édifice qu'il avait si laborieusement élevé.

Aujourd'hui, moins de vingt ans après la publication de l'*Essai de Mécanique chimique*, M. Berthelot offre au public scientifique une œuvre d'une étendue plus grande encore : malgré le changement de titre, les deux énormes volumes de *Thermochimie* semblent une seconde édition de l'*Essai de Mécanique chimique*, et cependant, de l'un de ces ouvrages à l'autre, quel changement !

Dans l'*Essai de Mécanique chimique*, toutes les données numériques, tous les résultats d'expérience sont groupés autour des principes de la Thermochimie, et, en particulier, autour de la loi célèbre du travail maximum ; affermir cette loi, expliquer les contradictions qu'elle rencontre dans l'expérience, en vérifier les conséquences, en marquer la supériorité sur les règles plus anciennes de la mécanique chimique, les lois de Berthollet par exemple, telle est, en cet ouvrage, la continuelle préoccupation de l'auteur.

Dans la *Thermochimie*, non seulement le principe du travail maximum n'occupe plus la première place, n'est plus l'idée reine qui domine et ordonne tous les faits ; mais — sauf dans le premier chapitre — ce principe est entièrement passé sous silence ; il semble que M. Berthelot se soit appliqué à dégager les innombrables données expérimentales, accumulées par lui-même et par ses élèves, de toute idée théorique et, en particulier, de celle qui, jusqu'ici, lui tenait le plus au cœur. Ce qu'il nous présente, ce n'est pas, agrandi et transformé, l'édifice qu'était son premier ouvrage ; l'édifice, il l'a renversé de fond en comble ; il en a seulement gardé les matériaux ; ces matériaux, il les a retaillés, il en a augmenté

(1) On s'expliquera facilement ce fait en se rappelant que M. M. Berthelot est l'un des directeurs de ce périodique dont il n'est cependant pas le propriétaire.

le nombre, mais il ne les a pas assemblés ; il semble que la fragilité de la première construction ait éveillé en lui une méfiance insurmontable à l'égard de tout essai nouveau pour appareiller les données de la thermochimie.

Pourquoi cette méfiance ? Quelle cause a produit cette évolution dans l'esprit de M. Berthelot ? Un exposé des circonstances qui l'ont amené à écrire le premier chapitre de son ouvrage, une étude approfondie de ce premier chapitre, nous permettront de deviner la réponse qu'il convient de faire à ces questions.

II

L'ancienne Physique classait toujours la combinaison chimique parmi les sources de chaleur, la décomposition parmi les sources de froid ; en découvrant que certaines décompositions pouvaient dégager de la chaleur, que, par conséquent, les combinaisons inverses en devaient absorber, Favre bouleversa profondément les idées thermochimiques ; après cette découverte, il n'était plus permis de soutenir que toute réaction exothermique était une combinaison, toute réaction endothermique une décomposition ; si l'on voulait opposer l'une à l'autre ces deux espèces de réactions, il fallait chercher dans une autre direction l'opposition qu'il convenait d'établir entre elles.

C'est alors, c'est en 1854, qu'un chimiste Danois, M. Julius Thomsen, en des mémoires admirables de netteté et de précision, proposa le système thermochimique ; en ce système, les réactions exothermiques s'opposent encore aux réactions endothermiques, mais autrement qu'en l'ancienne chimie ; les premières sont, selon M. Thomsen, les seules qui puissent se produire directement et d'elles-mêmes ; les secondes ne se peuvent produire qu'indirectement ; une réaction endothermique n'est possible que si elle est accompagnée d'une autre réaction dégageant plus de chaleur qu'elle n'en absorbe ; c'est la loi que M. Berthelot nomma plus tard *principe du travail maximum*.

Le système thermochimique de M. Thomsen était déjà constitué en entier lorsque M. Berthelot aborda, en 1865, les recherches de calorimétrie chimique ; ses premières publications, d'ailleurs, ne faisaient presque aucune allusion au principe du travail maximum ; à peine y rencontre-t-on incidemment quelques phrases qui se rapportent à ce principe ; ce principe se précise dans les écrits publiés par M. Berthelot en 1869 ; mais c'est seulement en 1873 qu'il est énoncé comme l'une des lois fondamentales de la thermochimie, — vingt ans après que M. Thomsen l'avait formulé.

Traitant avec dédain la réclamation de priorité introduite par M. Thomsen, M. Berthelot employa dès lors toutes les ressources de son esprit inventif et de son infatigable activité à expliquer, à éviter, à tourner les innombrables contradictions que le principe du travail maximum recevait de l'expérience ; dire l'ingéniosité et le labeur qu'il a dépensés à cette stérile besogne serait impossible ; l'*Essai de Mécanique chimique* est, en grande partie, le résumé de ces tentatives où le savant semble user, à l'égard de la Nature, de procédurières chicanes.

A côté du laboratoire du Collège de France, où M. Berthelot poursuivait ses recherches de thermochimie, un autre laboratoire, celui de l'École Normale Supérieure, inaugurait une autre mécanique chimique. Esprit d'une merveilleuse sagacité, pénétrant aussi bien et mieux peut-être que Claude Bernard le mécanisme de la science expérimentale, H. Sainte-Claire Deville avait semé, dans ce laboratoire, la notion de *dissociation* ; il la voyait, autour de lui, croître et fructifier ; H. Debray, MM. Troost et Hautefeuille, Isambert, M. Gernez, M. Ditte, tous les élèves de Deville accumulaient les expériences ; et leurs expériences manifestaient, aux températures élevées, une continuelle contradiction entre le principe du travail maximum et la nature ; ils dissociaient les composés exothermiques : l'eau, l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux, l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique ; ils formaient directement les composés réputés indirects : l'oxyde d'argent, l'eau oxygénée, l'acide sélénhydrique, l'acide tellurhydrique.

Cette École de chimistes s'était bornée, tout d'abord, à découvrir, par les méthodes les plus ingénieuses, des faits d'expérience ; mais il advint bientôt que ces faits, à la découverte desquels aucune idée théorique préconçue n'avait présidé, se vinrent ranger comme d'eux-mêmes sous les lois de la Thermodynamique. Un théoricien, hôte assidu du laboratoire de Deville, J. Moutier, inaugura la mécanique chimique fondée sur la thermodynamique ; en 1876, J. Moutier énonçait une proposition capitale ; cette proposition établissait entre les réactions exothermiques et les réactions endothermiques une opposition insoupçonnée jusque là, l'opposition qui caractérise la nouvelle thermochimie : De deux réactions inverses l'une de l'autre, celle qui est exothermique est celle qui se produit à la température la plus basse ; celle qui est endothermique est celle qui se produit à la température la plus élevée.

Sous l'influence puissante de M. Marcelin Berthelot [1], la nouvelle mécanique chimique, engendrée par l'union féconde de la notion de dissociation et des théories thermodynamiques, disparut du pays qui l'avait vue naître ; le laboratoire de l'École Normale Supérieure abandonna peu à peu l'étude de la dissociation ; les recherches de Sainte-Claire Deville et de ses élèves, qui fournissent, en quelque sorte, la clé du mécanisme des réactions chimiques, ne furent plus regardées, dans les Traités de Chimie, que comme des curiosités bonnes à mentionner en quelques lignes ; J. Moutier mourut méconnu et, peut-être, son nom ne serait-il jamais prononcé par ceux qui écrivent sur la statique chimique si l'élève qu'il a formé et auquel il a pris soin de communiquer le fond même de sa pensée, ne saisissait toute occasion de proclamer les titres de gloire de son maître.

III

Chassée de France, la thermochimie nouvelle florissait à l'étranger ; quatre puissants esprits : Horstmann, Gibbs, Helmholtz et Van't Hoff, ont surtout contribué à son développement.

Inconnues l'une à l'autre, et presque comtemporaines, l'œuvre de Horstmann et l'œuvre de Gibbs se complétaient en quelque sorte l'une et l'autre ; la première, moins ample, mais plus concrète, plus

---

(1) Sous la même influence, la théorie atomique fut longtemps banni de l'Enseignement officiel en France.

riche en conséquences immédiatement comparables à l'expérience ; la seconde, plus abstraite, plus algébrique, mais, par là même, empreinte d'une majestueuse grandeur où l'on sent le coin du génie.

En résumé, à Horstmann et à Gibbs, la mécanique chimique doit deux progrès essentiels.

Le premier de ces progrès est la théorie complète de la dissociation au sein d'un système qui renferme un mélange de gaz parfaits ; les formules trouvées s'accordent, comme l'a montré M. Horstmann, avec les résultats obtenus par M. Naumann en étudiant la dissociation du carbamate d'ammoniaque ; elles s'accordent aussi, comme l'a montré M. J. Willard-Gibbs, avec les densités de vapeur variables déterminées par Cahours, par Bineau, par Würtz, par M. Naumann, par MM. Troost et Hautefeuille ; elles ont, d'ailleurs, reçu depuis beaucoup d'autres confirmations.

Le second progrès, d'une nature plus abstraite, est, en même temps, d'une portée plus générale.

En dernière analyse, tout essai de mécanique chimique peut-être regardé comme un effort pour découvrir la fonction qui doit, dans cette science, jouer le rôle que la statique attribue au *potentiel des forces intérieures* au système qu'elle étudie.

Pour l'ancienne mécanique chimique, fondée par Berthollet sur l'hypothèse d'actions moléculaires s'exerçant à petite distance, la fonction cherchée est le potentiel même des actions moléculaires.

Pour la thermochimie, le rôle de cette fonction est dévolu à *l'énergie interne* U, dont Clausius avait introduit la considération en thermodynamique.

Pour la mécanique chimique nouvelle, dont Gibbs développe les lois, le *potentiel thermodynamique interne* est une fonction plus compliquée ; formée au moyen de l'énergie interne U, de l'*entropie* S, de la température absolue T, elle a pour expression $F = U - TS$; l'importance de cette fonction en thermodynamique avait déjà été signalée par F. Massieu ; Gibbs et Maxwell l'ont appelée *énergie utilisable* ; Helmholtz l'a appelée *énergie libre*.

Sans rien ajouter d'essentiellement nouveau aux grandes découvertes de Massieu, de Horstmann, de Gibbs, H. von Helmholtz en refondant dans son propre creuset les idées de ces physiciens, en les marquant du sceau de son génie, en les soudant aux vues les plus audacieuses de l'électrodynamique, contribua puissamment à signaler la nouvelle doctrine à l'attention des physiciens.

Enfin Van't Hoff, moins mathématicien, mais plus chimiste que ses illustres émules, fit jaillir de la Thermodynamique une des lois les plus capables d'éclairer la mécanique chimique, *la loi du déplacement de l'équilibre par la température :* lorsqu'on élève la température d'un système chimique en équilibre, sa composition se modifie ; accomplie à température constante, la réaction ainsi produite aurait absorbé de la chaleur. Dans un grand nombre de cas, cette loi redonnait, par une voie différente, des conséquences semblables à celles qu'aurait fournies la loi de J. Moutier ; mais celle-ci, oubliée en France, était inconnue à l'étranger.

Il est superflu de peindre ici l'influence que ces divers travaux exercèrent sur les recherches des physiciens et des chimistes, en Europe comme en Amérique ; des écoles entières, à Amsterdam, à Leyde, à Goettingue, à Leipzig, à Ithaca, prirent pour tâche le perfectionnement, au double point de vue théorique et expérimental, de la mécanique chimique fondée sur la thermodynamique; des revues spéciales se créèrent pour publier les résultats de cet incessant labeur : et bientôt l'influence de la discipline nouvelle se fit sentir jusque dans le domaine de la philosophie de la nature : au souffle de cette doctrine nouvelle, les systèmes mécanistes, triomphants depuis Descartes, chancelèrent sur leur base.

IV

Au moment où ce grand mouvement scientifique se dessinait, où Helmholtz achevait la publication de ses recherches *Sur la thermodynamique des phénomènes chimiques*, où Van't Hoff allait donner au public ses *Études de Dynamique Chimique*, nous nous efforcions de faire connaître en France, de discuter, de compléter les principes de la nouvelle doctrine ; de l'accueil qui fut fait à ces tentatives, nous ne dirons qu'un mot : rien n'y manquait de ce qui peut décourager un débutant. Il nous apparut clairement, dès lors, que la doctrine thermochimique jouissait, en France, d'une autorité incontestée ; que, si les principes de cette doctrine ne l'inspiraient, aucune tentative de mécanique chimique n'était prise en considération ; que la première tâche de celui qui voulait faire triompher la nouvelle théorie, devait être de lui faire place nette en jetant à bas le principe du travail maximum ; contribuer à cette tâche était le principal objet du petit livre que nous publiâmes en 1893, sous le titre d'*Introduction à la Mécanique chimique* (1).

Après un historique détaillé de la mécanique chimique, qui retraçait la genèse du principe du travail maximum et établissait l'incontestable priorité de M. Thomsen (2), nous abordions la discussion des divers moyens par lesquels M. Berthelot a cherché à défendre ce principe contre les attaques réitérées de l'expérience.

Nous montrions, tout d'abord, M. Berthelot obligé de distinguer entre les *changements d'état physique*, pour lesquels le principe est manifestement faux, et les *changements d'état chimique*, pour lesquels il serait vrai ; cette distinction, presque tous les grands esprits qui ont médité sur les principes de la chimie, depuis Berthollet jusqu'à H. Sainte-Claire Deville, ont reconnu qu'il était impossible de la tracer avec précision ; mais son indécision même fournit à M. Berthelot de commodes échappatoires, en lui permettant de taxer de *physiques* tous les phénomènes qui contredisent sa théorie.

Nous montrions ensuite M. Berthelot attribuant à l'énergie étrangère de l'étincelle électrique une foule de combinaisons ou de décompositions qui se produisent en sens contraire du principe du travail maximum; or, par l'invention admirable de l'appareil à tubes chaud et froid, H. Sainte-Claire Deville

(1) P. Duhem, *Introduction à la Mécanique chimique*, Gand (Ad. Hoste, éditeur) et Paris (Georges Carré, éditeur). 1893. — (2) Voir p. 91.

nous a appris à ne voir dans l'action d'une série d'étincelles électriques qu'un moyen commode de prendre, en quelque sorte, sur le fait les réactions qui se produisent d'elles-mêmes à une température très élevée.

Nous montrions enfin M. Berthelot aux prises avec les phénomènes de dissociation que les composés exothermiques présentent aux températures élevées ; ne parvenant à rendre ces faits compatibles avec le principe du travail maximum qu'en admettant qu'une absorption de chaleur à température constante peut être considérée comme une intervention d'*énergie étrangère*. « Cette échappatoire trouvée, disions-nous, la thermochimie n'a plus rien à craindre des phénomènes de dissociation ; au contraire, elle les appellera à son aide pour expliquer toutes les réactions capables de l'embarrasser.

» Une seule remarque au sujet de cette échappatoire :

» Si, fournir la chaleur à un système est une opération qui fait agir une énergie étrangère, le troisième principe de la thermochimie : « Toute réaction, accomplie sans le secours d'une énergie étrangère, dégage de la chaleur » peut se transformer en celui-ci : « Toute réaction qui n'absorbe pas de chaleur, en dégage ».

» Pour échapper aux prises de l'expérience, le troisième principe de la thermochimie a pris une foule de formes ; mais pour ne point être étranglé par la logique serrée de H. Sainte-Claire Deville, il a été contraint de s'évanouir en une ridicule tautologie. »

V

Cette attaque ne pouvait demeurer sans riposte. Préparée par quelques allusions dans le *Traité pratique de calorimétrie chimique*, publié en 1893, la réponse de M. Berthelot parut, sous forme d'une note très étendue, dans les Comptes rendus de l'Académie des Sciences (séance du 25 juin 1894) ; développée en quelques points, cette note forme le premier chapitre de *Thermochimie*.

En nous répondant, M. Berthelot ne nous nomme point ; les opinions que nous avions défendues sont attribuées aux « personnes qui se livrent à des calculs de physique mathématique ». Pourquoi ? Nous ne nous attarderons pas à le chercher ; les questions de personnes n'ont pas d'intérêt ; les querelles d'idées en ont seules ; et il est assez manifeste que les idées contre lesquelles M. Berthelot se défend pied à pied, en ce premier chapitre, sont celles dont nous avions pris en moins la cause, pour que nous soyons autorisé à sonner la charge qui doit briser ce dernier effort de la thermochimie.

Nous ne reviendrons pas sur la question historique ; le lecteur de notre *Introduction à la Mécanique chimique* a en mains toutes les pièces du procès ; il sait que, dix ans avant que M. Berthelot eût seulement soupçonné le principe maximum, M. Julius Thomsen l'avait clairement énoncé et l'avait posé comme une des lois fondamentales de la thermochimie. Nous nous contenterons d'attaquer et de détruire une à une les redoutes élevées par M. Berthelot pour défendre ce principe.

Cette attaque, d'ailleurs, sera facile.

Pour sauver le principe du travail maximum, M. Berthelot n'a trouvé aucune raison nouvelle, aucun argument que nous n'ayons déjà réfuté dans notre *Introduction à la Mécanique chimique* ; tout au plus a-t-il cherché à rajeunir les anciens arguments en leur donnant une forme plus nette et plus arrêtée ; mais, par là même, il les rend plus faciles à saisir et à renverser.

Ces moyens de salut du principe du travail maximum, M. Berthelot les énumère (1) lui-même ; ils consistent à « séparer les quantités de chaleur d'origine purement chimique, des quantités de chaleur étrangères à l'action chimique proprement dite, telles que :

« Celles qui répondent aux travaux mécaniques extérieurs et, notamment, au changement de condensation des gaz ;

« Celles qui répondent aux changements d'état purement physique : soit la fusion et la volatilisation ;

« Celles qui sont mises en jeu par l'intervention additionnelle, physico-chimique, de l'eau et des dissolvants, intermédiaires passés sous silence dans les écritures ordinaires des réactions ;

« Enfin, les quantités de chaleur absorbées dans les décompositions chimiques réversibles, c'est-à-dire dans les dissociations, où les énergies calorifiques extérieures entrent en concours avec les énergies intérieures, d'origine essentiellement chimique. »

Tels sont les remparts de la thermochimie ; en chacun d'eux, la brèche est largement ouverte.

VI

Montrons d'abord, par un exemple, quel usage fait M. Berthelot de la distinction entre la chaleur due aux actions chimiques et la chaleur due aux transformations physiques.

Dans l'arc électrique, le carbone solide, mis en présence de l'hydrogène, se combine avec lui et donne un gaz, l'acétylène ; nul ne conteste que cette transformation directe ne soit accompagnée d'une forte absorption de chaleur ; voilà un fait ; pour l'expérimentateur pur qui accepte respectueusement, sans les mutiler, sans les torturer, les enseignements de la nature, ce fait contredit formellement le principe du travail maximum ; comment M. Berthelot va-t-il rétablir l'accord entre l'expérience et la théorie ? « Vers 4.000°, dit-il (2), température de sa synthèse effective, l'échauffement du carbone solide, envisagé isolément, transforme cet élément en un gaz, dont l'existence est constatable par diverses épreuves. L'acte de l'échauffement accroît ainsi considérablement l'énergie de ce même élément ; puis le gaz résultant de la combinaison du carbone se combine à l'hydrogène, avec un dégagement de chaleur qu'on peut même évaluer approximativement ; pour chaque atome de carbone et d'hydrogène entrant en combinaison, il serait supérieur à + 34 cal. et même à + 42 cal. »

Ainsi, là où l'esprit non prévenu n'aurait vu qu'une transformation endothermique : la transfor-

---

(1) *Thermochimie*, t. I, p. 8. — (2) *Thermochimie*, t. I, p. 14.

mation du carbone solide et de l'hydrogène gazeux en acétylène gazeux, M. Berthelot distingue deux transformations : l'une, la volatilisation du carbone, est endothermique ; mais le principe du travail maximum n'en connait pas, car c'est une transformation physique ; l'autre, la combinaison du carbone gazeux et de l'hydrogène doit satisfaire au principe du travail maximum, car elle est chimique ; elle y satisfait en effet et est exothermique ; du moins, M. Berthelot l'affirme.

Cette distinction entre les transformations physiques et les transformations chimiques ne peut être évitée par les tenants du principe du travail maximum ; il est trop clair, en effet, que ce principe ne peut être présenté comme une loi applicable à tous les changements d'état ; il est trop clair que les changements d'état physique les plus connus, la fusion, la vaporisation, se produisent d'eux-mêmes en absorbant de la chaleur ; aussi, dès l'instant où il énonçait ce principe, M. Julius Thomsen en avait-il restreint la portée aux « actions purement chimiques ».

Or, c'est là l'un des vices essentiels de la thermochimie ; déjà, Berthollet avait compris qu'il était impossible de tracer une ligne de démarcation entre les changements d'état physique et les changements d'état chimique ; entre l'acte par lequel un mélange d'hydrogène et de chlore se transforme en acide chlorhydrique, et l'acte par lequel la glace se transforme en eau ou l'eau en vapeur, se rangent une foule d'espèces de transformations, et de l'une à l'autre le passage est trop graduellement ménagé pour que l'on puisse dire où s'arrêtent les modifications chimiques, où commencent les modifications physiques. Depuis les travaux de Sainte-Claire Deville, cette vérité éclate à tous les yeux, et ce sera l'immortel titre de gloire du chimiste de l'Ecole Normale Supérieure, d'avoir affirmé qu'aucune mécanique chimique n'était viable si elle n'embrassait dans un même code les changements d'état physique et les réactions chimiques.

Bien loin de gêner M. Berthelot, l'absence de toute ligne de démarcation entre les modifications physiques et les modifications chimiques le met à l'aise et lui permet de placer, selon ses besoins, dans une catégorie ou dans l'autre une même espèce de transformations. Les transformations allotropiques, isomériques et polymériques deviennent pour lui des Maître Jacques qu'un signe fait passer de la physique à la chimie ou inversement.

En veut-on un exemple saillant ?

« Le sulfure de carbone [1] est endothermique à la température ordinaire, lorsqu'on le suppose formé à partir du soufre solide et polymérisé. Mais le soufre, envisagé isolément, gagne de l'énergie sous l'influence de l'échauffement lorsque cet élément passe de l'état solide à l'état gazeux, d'abord tricondensé, puis à l'état de gaz monocondensé : dernier état qu'il possède à la température réelle de synthèse du sulfure de carbone, telle que 800°. Les faits connus et les analogies [2] indiquent que cette énergie additionnelle prendrait alors une valeur suffisante pour rendre exothermique la combinaison du soufre et du carbone. »

Ainsi, pour mettre d'accord le principe du travail maximum et le fait de la formation directe du sulfure de carbone à partir de ses éléments, nous devons mettre au rang des modifications physiques, qui échappent au principe en question, la transformation de la vapeur de soufre tricondensé S^6 en soufre gazeux monocondensé S^2 ; la logique la plus vulgaire exige que toutes les modifications polymériques analogues soient classées au nombre des changements d'état physique ; mais voudriez-vous que M. Berthelot s'inclinât devant la logique vulgaire ?

Il est une modification polymérique dont l'idée se présente aussitôt à l'esprit lorsqu'on songe à la condensation de la vapeur de soufre : c'est la transformation de l'oxygène en ozone : le rapprochement entre ces deux modifications a été poussé par certains chimistes jusqu'à donner au soufre tricondensé S^6 le nom d'*ozone du soufre ;* or deux pages [3] avant celle où M. Berthelot regarde comme une modification physique la transformation du soufre S^6 en soufre S^2, il traite la transformation de l'ozone en oxygène comme une modification chimique et la place à côté des décompositions de l'acide hypochloreux et de l'eau oxygénée.

L'équation chimique qui relie les deux vapeurs de soufre, polymères l'une de l'autre,

$$3\,S^2 = S^6$$

a identiquement la même forme que l'équation

$$3\,C^2H^2 = C^6H^6$$

qui exprime la transformation de l'acétylène (C^2H^2) en benzine (C^6H^6). Si M. Berthelot a quelque souci d'être conséquent avec lui-même, cette dernière équation doit, comme la première, représenter pour lui une modification physique et non une combinaison chimique ; or, nous lisons [4] :

« La combinaison réciproque des carbures d'hydrogène constitue l'une des méthodes de synthèse les plus nettes et les plus fécondes... Cette combinaison comprend, comme cas particulier, la polymérisation, c'est-à-dire la réunion de deux ou plusieurs molécules d'un carbure incomplet en une molécule unique.

« L'acétylène libre se combine directement avec lui-même, de façon à donner naissance au diacétylène $(C^2H^2)^2$, *au triacétylène* $(C^2H^2)^3$ *ou benzine*, au tétracétylène ou styrolène $(C^2H^2)^4$, au pentacétylène ou hydrure de naphtaline $(C^2H^2)^5$, à l'hexacétylène ou tétrahydrure d'acénaphtène $(C^2H^2)^6$, etc... »

---

(1) *Thermochimie*, tome I, p. 14.

(2) On remarquera avec quelle facilité M. Berthelot use, dans ses raisonnements, d'une chaleur de transformation qui nous est absolument inconnue il nous dit, en effet, lui-même (*Thermochimie*, t. II, p. 61) :

Soufre gazeux tricondensé changé en *soufre normal gazeux* : la chaleur mise en jeu est inconnue, mais elle doit être considérable, d'après l'analogie des autres corps polymérisés.

Ajoutons qu'on ne connaît, hors le soufre, que deux exemples de polymérisation de corps simples gazeux : la transformation de l'iode I en iode I^2, qui dégage une quantité de chaleur *inconnue* et la transformation de l'oxygène en ozone, qui *absorbe* de la chaleur ; quelle analogie bien fondée !

(3) *Thermochimie*, t. I, p. 13. — (4) *Thermochimie*, t. I, p. 486.

VII

La région indécise où se perd la frontière de la physique et de la chimie, ne comprend pas seulement les modifications allotropiques, isomériques et polymériques ; elle comprend aussi l'immense domaine des phénomènes de dissolution et de mélange réciproque ; déjà Berthollet avait montré que le phénomène de la dissolution pouvait être assimilé à une combinaison, et avait insisté sur l'impossibilité d'en attribuer les effets à la cohésion physique plutôt qu'à l'affinité chimique. Oh ! la commode incertitude et qu'elle sert bien les intérêts des défenseurs de la thermochimie. A chaque instant, les phénomènes de dissolution et de mélange, les actions entre corps dissous, donnent lieu à des absorptions de chaleur ; qu'il sera donc aisé de mettre ces exceptions au principe du travail maximum sur le compte de la partie physique de l'action de l'eau et des dissolvants, action que, pour ne point se compromettre, on nommera (1) une *action physico-chimique* ! Dans *Thermochimie*, M. Berthelot se borne à mentionner cette échappatoire ; mais, dans son *Essai de mécanique chimique*, il en fait un continuel usage pour faire rentrer dans la règle du travail maximum les réactions auxquelles prennent part les substances dissoutes. « Avec de pareils raisonnements, me disait un jour un des physiciens qui ont le mieux étudié cette partie de l'œuvre de M. Berthelot, on peut prouver tout ce qu'on veut. »

VIII

En découvrant les phénomènes de dissociation, H. Sainte-Claire Deville a porté au système thermochimique un coup dont celui-ci essaye en vain de se relever. Deville a montré, en effet, que les corps les plus fortement exothermiques : l'eau, l'acide carbonique, l'acide sulfureux, l'oxyde de carbone, l'acide chlorhydrique, pouvaient se décomposer partiellement en leurs éléments, pourvu que la température fût assez élevée. Dans notre *Introduction à la Mécanique chimique*, nous avons montré la thermochimie se débattant en vain contre cette objection ; contrainte par elle de mettre toute source de chaleur au nombre des énergies étrangères, c'est-à-dire de transformer le principe du travail maximum en cette ridicule tautologie :

Toute réaction, qui ne dégage pas de chaleur, en absorbe.

A cet argument, M. Berthelot répond en ces termes (2) :

« Bref, on doit distinguer les phénomènes attribuables aux énergies internes des systèmes, lesquelles jouent le rôle principal, toutes les fois qu'il n'existe aucun composé dissocié ; et les énergies extérieures d'ordre calorifique, qui interviennent d'une façon incontestable et à température constante, en fournissant la chaleur absorbée dans les dissociations. En dehors de ce dernier état, il ne paraît pas que l'on doive faire jouer aux énergies calorifiques aucun rôle chimique, je le répète, dans un système *maintenu à température constante* : c'est là un point qui a été parfois mal compris. »

Excusez-moi, M. Marcelin Berthelot : je vous avais parfaitement compris ; j'avais compris que vous ne comptiez l'énergie calorifique au nombre des énergies étrangères qu'à votre corps défendant ; que c'était là une issue dont vous vous serviez, en désespoir de cause, pour échapper aux prises des faits découverts par H. Sainte-Claire Deville ; que, cette issue, vous voudriez bien la fermer aussitôt, car vous êtes trop perspicace pour n'avoir pas vu que le principe du travail maximum disparaissait en entier par là. Mais ce que j'ai également compris, c'est qu'on ne fait pas à la logique sa part ; pour expliquer les phénomènes de dissociation, on est, selon vous, en droit d'entendre les mots *énergie étrangère* dans le sens d'*absorption de chaleur ;* si ces mots peuvent prendre ce sens *dans ce cas particulier*, votre bon plaisir ne peut les empêcher de prendre le même sens *en général ;* et je suis alors en droit de remplacer cette phrase :

Toute réaction, accomplie sans l'intervention d'une énergie étrangère, dégage de la chaleur.

Par cette autre :

Toute réaction, accomplie sans absorption de chaleur, dégage de la chaleur.

D'ailleurs, vous aussi, vous m'avez compris ; vous avez compris que jamais le principe du travail maximum ne serait conciliable avec les phénomènes de dissociation, dont la théorie est, au contraire, une continuelle occasion de triomphes pour la thermodynamique ; et vous l'avouez, lorsque vous écrivez (3) :

« C'est surtout dans les cas de dissociation, exclus expressément des calculs et considérations qui précèdent, que l'entropie joue un rôle essentiel et introduit des prévisions qui échappent en partie à l'énoncé primitif du principe du travail maximum. Il y a là en effet, un côté fondamental de la question, développé depuis mes premières recherches de Mécanique Chimique, et dû aux travaux de MM. Gibbs et Helmholtz sur l'énergie non utilisable ; il en est résulté tout un ordre de notions nouvelles et très essentielles. »

IX

De même qu'aux températures élevées les composés exothermiques se résolvent d'eux-mêmes en leurs éléments, de même, les composés endothermiques prennent naissance directement aux dépens de leurs éléments ; aussitôt que H. Sainte-Claire Deville eut découvert expérimentalement la première partie de cette loi capitale, l'exactitude de la seconde partie fut probable ; on mit cependant un certain temps à la démontrer.

Une série d'étincelles peut provoquer la formation, aux dépens de leurs éléments, d'un grand nombre de composés endothermiques ; lors de ses premières recherches, M. Berthelot rangeait l'étincelle électrique au nombre des énergies étrangères et expliquait, par l'intervention de cette énergie étrangère, les synthèses dont il s'agit ; H. Sainte-Claire Deville a émis l'idée qu'une série d'étincelles n'avait d'autre effet que de porter à une température extrêmement élevée une petite masse de gaz, qui se refroidissait ensuite brusquement en se diffusant dans la masse ambiante ; d'après cette idée, les réactions que pro-

(1) *Thermochimie*, t. I, p. 8. — (2) *Thermochimie*, t. I, p. 87. — (3) *Thermochimie*, t. I, p. 2.

duit une série d'étincelles électriques, doivent être regardées comme des réactions spontanées, à haute température ; H. Sainte-Claire Deville a vérifié cette idée de génie en reproduisant, au moyen de l'appareil à tubes chaud et froid, quelques-unes des décompositions que peut déterminer une série d'étincelles électriques ; plus tard MM. Troost et Hautefeuille produisirent, au moyen du même appareil, la synthèse directe de certains composés endothermiques : l'oxyde d'argent, l'ozone, l'eau oxygénée, dont quelques-uns peuvent aussi prendre naissance sous l'action d'une série d'étincelles ; il était bien prouvé par là que les réactions endothermiques que l'on observe dans un mélange gazeux où l'on fait passer une série d'étincelles, sont toutes, en réalité, des réactions qui se produisent d'elles-mêmes à température élevée ; que, par conséquent, toutes ces réactions, dissociations ou combinaisons, sont autant d'exceptions flagrantes à la règle du travail maximum.

De ces exceptions nombreuses et bien constatées, M. Berthelot fait bon marché ; il se contente de les rejeter en bloc par cette fin de non-recevoir [1] : « Nous ne discuterons pas ici les effets produits dans un système dont les différents points sont à des températures inégales ; nous bornant à observer que, dans de tels effets, il n'y a rien qui ressemble à un équilibre permanent et subsistant à température constante. »

Mais cette fin de non-recevoir, quelque radicale qu'elle soit, ne saurait débarrasser la thermochimie de tous les exemples de synthèse directe de composés endothermiques ; parmi ces synthèses, il en est qui ont été observées dans des espaces uniformément chauffés ; comment M. Berthelot les expliquera-t-il ? En reprenant une échappatoire bien simple, qu'il avait déjà indiquée dans un mémoire publié, en 1877, aux Annales de l'École Normale Supérieure : Ces composés, endothermiques à la température ordinaire, sont, en réalité, exothermiques si l'on tient compte de la température à laquelle ils prennent naissance et des conditions dans lesquelles ils sont formés ; entre la température ordinaire et la température où on les peut engendrer, leur chaleur de formation a dû changer de signe. « La chose [2] peut arriver, notamment, à cause des changements isomériques subis à cette température par les éléments ou par leurs composés. »

Nous avons montré, en prenant pour exemples les synthèses de l'acétylène et du sulfure de carbone, comment M. Berthelot faisait entrer en ligne de compte les changements d'états physiques et les modifications isomériques ou polymériques, et par quelles considérations il cherchait à rendre probable un changement de signe de la chaleur de combinaison. « Il ne s'agit pas ici d'hypothèses », ajoute M. Berthelot [3] ; de quoi donc s'agit-il ? Il ne nous le dit pas et se contente de poser cette affirmation [4] ; « En fait, pour les combinaisons que l'on vient de nommer, et tant qu'elles demeurent endothermiques, personne n'a jamais constaté qu'il existât à aucune température une tension finie de dissociation entre le composé et ses éléments », affirmation qu'il répète plus loin [5] : « En résumé, les faits connus n'autorisent pas à envisager les combinaisons endothermiques, en général, *et tant qu'elles conservent ce caractère*, comme susceptibles d'équilibres réversibles. »

A cette affirmation si tranchante, je me bornerai à opposer un seul exemple, qui a été minutieusement étudié par M. Ditte, puis par M. H. Pélabon : c'est l'exemple que nous offre l'acide sélénhydrique.

De 300° à 500°, dans un système qui renferme du sélénium liquide et de l'hydrogène, il se forme une certaine quantité d'acide sélénhydrique gazeux ; la limite atteinte, dans ces conditions de température, est la même soit que l'on prenne pour point de départ du sélénium et de l'hydrogène libre, soit que l'on parte d'un système renfermant un excès d'acide sélénhydrique ; dans un système donné, maintenu sous un volume donné, la proportion d'acide sélénhydrique qui subsiste au moment de l'équilibre croît avec la température, tant que cette température ne surpasse pas 500° ; un théorème de thermodynamique, dont M. Berthelot veut bien dire [6] qu'il est « irréprochable, peut-être, au point de vue d'un calcul absolument mathématique », nous enseigne, dès lors, que l'acide sélénhydrique est endothermique dans les conditions indiquées ; ce caractère endothermique persiste, d'ailleurs, à la température ordinaire, comme l'ont vérifié les expériences directes, d'abord de M. P. Hautefeuille, puis de M. Favre, faites dans le laboratoire même de M. Berthelot. Il me semble que le logicien le plus rigoureux ne saurait demander un exemple plus convaincant.

Oh ! je sais bien que M. Berthelot a l'esprit plus subtil que le logicien le plus rigoureux ; mon objection ne l'embarrassera pas un instant ; il affirmera — sur quelles preuves, je l'ignore — que le sélénium liquide est absolument incapable de se combiner à l'hydrogène ; qu'il se réduit d'abord en vapeurs, modification qui peut, sans gêner le principe du travail maximum, absorber autant de chaleur qu'il lui plaira, puisqu'elle est purement physique ; le sélénium une fois vaporisé se combinera à l'hydrogène, mais en dégageant de la chaleur, ce qui sauvera encore une fois le principe du travail maximum.

J'avoue ne pas comprendre pourquoi M. Berthelot fait tant de difficultés à admettre qu'une combinaison endothermique se puisse former directement, à partir de ses éléments, pourvu que l'on donne à la température une valeur suffisamment élevée. Il n'a jamais songé à nier la dissociation que subissent, à haute température, les composés exothermiques, tels que l'eau ou l'oxyde de carbone ; il n'a jamais songé à prétendre que, dans les conditions où cette dissociation se produisait, elle avait cessé d'absorber de la chaleur, pour en dégager ; après avoir tenté d'expliquer cette dissociation en mettant les sources de chaleur au nombre des énergies étrangères, il aime mieux, aujourd'hui, la déclarer exclue du domaine de la thermochimie et l'abandonner à la thermodynamique. Pourquoi ne pas agir de même à l'égard de la formation, à haute température, des composés endothermiques ? Les moyens qui ont servi à constater cette formation sont identiques à ceux qui ont servi à constater la dissociation des corps exothermiques ; la première catégorie de phénomènes contredit le principe du travail maximum exactement au même titre, ni plus, ni moins, que la seconde ; comme la seconde, elle cesse d'être

(1) *Thermochimie*, t. I, p. 15. — (2) *Thermochimie*, t. I, p. 14. — (3) *Thermochimie*, t. I, p. 14.
(4) *Thermochimie*, t. I, p. 13. — (5) *Thermochimie*, t. I, p. 15. — (6) *Thermochimie*, t. I, p. 14.

embarrassante si l'on convient de regarder une absorption de chaleur comme une intervention d'énergie étrangère ; comme la seconde, elle peut être exclue du domaine de la thermochimie et livrée à la thermodynamique qui, d'ailleurs, s'en est déjà emparée et l'a soumise à une analyse minutieuse dont l'expérience vérifie chaque jour les conclusions. Pourquoi donc M. Berthelot fait-il à ces deux catégories de phénomènes, réciproques l'une de l'autre, un accueil si différent ?

M. Berthelot se laisserait-il entraîner, par une réaction violente, jusqu'à rétablir entre la décomposition et la combinaison, une opposition analogue à celle qu'admettait l'ancienne chimie, la décomposition directe pouvant absorber la chaleur, tandisque la combinaison directe en devrait toujours dégager ? Méconnaîtrait-il ce principe, incontesté pour l'école de Julius Thomsen comme pour l'école de Sainte-Claire Deville : Les règles de mécanique chimique doivent faire la distinction des réactions exothermiques et des réactions endothermiques, mais il leur importe peu qu'une réaction soit une combinaison, une décomposition, ou une double décomposition ?

Ou bien, après avoir exclu de la suzeraineté de la thermochimie, pour les donner en apanage à la thermodynamique, d'abord les changements d'état purement physiques, puis les modifications allotropiques, isomériques et polymériques, puis les phénomènes de dissolution, enfin les phénomènes de dissociation des corps exothermiques, M. Berthelot craindrait-il, en enlevant, à leur tour, à la thermochimie, les phénomènes de synthèse des corps endothermiques, de faire, peu à peu, du principe du travail maximum, une sorte de roi sans royaume ?

Mais non, M. Berthelot n'a pas de ces craintes. Que la thermochimie disparaisse en entier pour faire place à la thermodynamique ; que tous les chimistes, transfuges du camp thermochimique, cessent d'attribuer à l'énergie interne, dans leurs raisonnements, le rôle que joue, en statique, le potentiel des forces intérieures ; qu'à l'imitation de Gibbs et de Helmholtz, ils confèrent ce rôle au potentiel thermodynamique interne ; qu'importe ? « Le principe du travail maximum [1] ne subit pas par là d'atteinte : qu'il s'agisse de la quantité de chaleur Q ou de la quantité $[Q - T(S_a - S_b)]$, ce sera toujours la considération de l'état initial et de l'état final qui déterminera la possibilité d'une réaction directe à la température à laquelle on l'accomplit. »

Le premier chapitre de *Thermochimie* s'achève par cette phrase étrange. Faut-il y voir un aveu de défaite, un acte de soumission à la thermodynamique triomphante ? Faut-il voir une dernière feinte de vaincu, un dernier bulletin d'invraisemblable victoire destiné à cacher les douleurs de la déroute ?

X

La déroute est complète. Après ce premier chapitre, au cours duquel M. Marcelin Berthelot a brûlé ses dernières cartouches en faveur du principe du travail maximum, ce principe disparaît presque absolument de l'exposé de la thermochimie ; à peine reparaît-il en quelques allusions au cours de ces quinze cents pages où ne figurent plus que les résultats immédiats de l'expérience et des relations purement empiriques.

On n'attend pas de nous que nous entrions dans la discussion détaillée de ce formidable arsenal de données numériques ; à leur endroit, nous n'examinerons qu'une question : fournissent-elles tous les documents expérimentaux dont la thermodynamique a besoin pour transformer en nombres les divers termes des formules de la mécanique chimique ? A cette question, nous pouvons répondre : Non.

L'ouvrage que M. Berthelot vient d'écrire résume une phase de la thermochimie expérimentale ; cette phase, la thermochimie devait nécessairement la traverser à ses débuts ; mais il ne faut pas qu'elle s'y attarde ; il est grand temps qu'elle abandonne ses anciennes méthodes, purement empiriques pour la plupart, pour suivre les voies plus systématiques que lui trace la thermodynamique.

Une comparaison fera saisir notre pensée.

Lorsqu'un pays montagneux s'ouvre pour la première fois aux explorateurs, ceux ci se hâtent d'en tracer une carte sommaire, de marquer à peu près la position et la hauteur des principaux sommets ; chaque nouvelle exploration vient corriger les anciens renseignements et en fournir de nouveaux.

Mais cette carte sommaire, utile pour guider les premiers pionniers, ne peut plus suffire à l'administration d'un pays civilisé ; lorsqu'il s'agit de construire des routes, des chemins de fer, des canaux, les ingénieurs réclament des levés topographiques détaillés et précis, qui leur fournissent la cote de la moindre élévation de terrain, qui leur dessine la moindre sinuosité de chaque courbe de niveau. Une armée de topographes envahit alors la contrée ; chaque escouade, patiemment, minutieusement, trace le relief de la parcelle de terrain qui lui a été confiée, dessine un de ces carrés dont la réunion composera la carte détaillée du pays

Les données actuelles de la thermochimie expérimentale ressemblent à la carte sommaire tracée par les premiers explorateurs d'un massif montagneux ; les principaux sommets y sont marqués, avec une cote approximative ; nous connaissons, plus ou moins exactement, la quantité de chaleur mise en jeu par les principales modifications physiques ou chimiques, accomplies dans des conditions plus ou moins bien déterminées ; mais nous ne pouvons, entre ces sommets, suivre les ondulations de la chaîne ; ce qui nous manque, c'est ce que les géographes nomment le figuré du terrain.

La quantité de chaleur mise en jeu par une réaction ou une transformation donnée varie avec toutes les circonstances qui entourent la réaction ou la transformation : température, pression, état plus ou moins grand de dilution des corps qui réagissent ; la thermodynamique a besoin de connaître, pour toutes les réactions importantes de la chimie, l'expression de la chaleur de réaction en fonction de toutes ces variables ; ce n'est plus une expérience unique qu'elle demande au thermochimiste qui étudie une réaction ; c'est une monographie détaillée et, souvent, très étendue.

Rien ne fera mieux comprendre l'importance de ce qui a été fait jusqu'ici, en thermochimie expérimentale, et l'importance encore plus grande de ce qui reste à faire, que la comparaison entre la carte

(1) *Thermochimie*, t. I, p. 27.

sommaire d'une parcelle du terrain thermochimique, telle qu'elle a été tracée par M. Berthelot et ses élèves, et la carte détaillée de la même parcelle, telle que l'a levée un observateur rompu aux procédés les plus précis de la calorimétrie et soucieux de satisfaire aux exigences de la thermodynamique.

Je lis dans la *Thermochimie* de M. Berthelot.

Acétate de Soude

$$C^2H^3NaO^2 = 82.$$

. . . .

Dissolution : $C^2H^3NaO^2$ + eau, à 7°,5 . . . + $4^{cal},1$.

Hydrate : $C^2H^3NaO^2, 3H^2O$ + eau . . . . — $4^{cal},6$.

Nul né contestera que ces renseignements ne soient utiles ; sont-ils suffisants ? fournissent-ils à la thermodynamique tout ce dont elle a besoin pour être en droit de regarder comme connues les propriétés calorimétriques des dissolutions d'acétate de sodium ?

La chaleur de dissolution d'un sel n'est pas une constante : la quantité de chaleur dégagée ou absorbée, lorsqu'un gramme de sel se dissout dans une certaine masse d'eau, dépend de cette masse d'eau ; en d'autres termes, la chaleur de dissolution est une fonction de la concentration de la dissolution formée ; cette fonction, il faudra la déterminer par suite d'opérations calorimétriques, en ne s'arrêtant qu'au moment où l'expérience devient impossible parce que la dissolution est presque saturée.

L'addition d'eau à une dissolution provoque, elle aussi, un phénomène thermique qui conduit à la notion de chaleur de dilution ; la concentration initiale de la dissolution et la concentration finale influent l'une et l'autre sur la chaleur de dilution ; la loi qui régit cette influence devra être déterminée et, comme le phénomène de la saturation ne limite plus la possibilité de la dilution, cette loi devra être suivie jusqu'aux concentrations extrêmes des solutions les plus fortement sursaturées.

Lorsqu'un sel peut exister à l'état anhydre et à l'état hydraté, la détermination de la chaleur de dissolution sous les deux états permettra de déterminer la chaleur d'hydratation du sel anhydre.

La chaleur de dissolution du sel, anhydre ou hydraté, la chaleur de dilution des dissolutions, la chaleur d'hydratation du sel anhydre, dépendent de la température à laquelle la transformation s'effectue ; la loi de cette dépendance est difficile à déterminer par l'expérience directe ; mais un calcul facile la donne lorsque l'on connaît la chaleur spécifique du sel anhydre, la chaleur spécifique du sel hydraté, et, pour toute valeur de la concentration, chaleur spécifique de la dissolution ; l'expérimentateur devra déterminer ces chaleurs spécifiques, en poussant l'étude de la dissolution jusqu'aux plus fortes concentrations possibles.

C'est seulement lorsque cet ensemble de documents expérimentaux aura été réuni, que l'on pourra déclarer complète l'étude calorimétrique d'un sel et de ses dissolutions.

L'étude calorimétrique complète de l'acétate de sodium (1) a été faite récemment par M. E. Monnet, dans un travail qui a été présenté comme thèse de doctorat à la Faculté des Sciences de Bordeaux ; ce travail, qui est un modèle de précision expérimentale, fixe la technique que devront suivre les thermochimistes soucieux d'étudier une dissolution saline selon les exigences de la nouvelle mécanique chimique.

Sur l'ouvrage de M. Berthelot, nous écririons volontiers ces mots : *Comment la thermochimie expérimentale a été traitée jusqu'ici ;* sur le mémoire de M. E. Monnet : *Comment elle doit être traitée à l'avenir.*

De cette comparaison, une conclusion se dégage : un immense labeur est nécessaire pour amener la thermochimie expérimentale à l'état que réclame la nouvelle mécanique chimique ; deux expériences suffisent, à la rigueur, à fournir, touchant les dissolutions d'acétate de sodium, les renseignements que nous trouvons dans l'ouvrage de M. Berthelot ; des milliers de déterminations, deux ou trois années d'un travail acharné, sont nécessaires pour mener à bien la monographie d'une dissolution saline selon la méthode de M. E. Monnet.

Cet immense labeur effraye certains thermochimistes ; M. Berthelot lui-même signale (2) « combien est grand le nombre des données physiques et chimiques nécessaires pour rendre possible l'exécution d'un calcul exact de l'entropie ». Il semble même que cette masse de recherches expérimentales exigée par la nouvelle mécanique chimique soit, pour beaucoup, la raison qui les pousse à rejeter sans plus ample examen cette doctrine dont ils n'osent contester les fondements ; insensés ! qui aiment mieux laisser l'erreur bercer leur indolence que de contribuer, par un âpre effort au triomphe de la vérité ; ils n'empêcheront pas la vérité de triompher, mais ils l'obligeront à triompher contre eux.

En présentant au public (3) « le dernier ouvrage qu'il sera sans doute appelé à publier », M. Berthelot semble saisi d'un sentiment d'amère tristesse. « Au terme (4) d'une carrière scientifique déjà bien longue, soutenue, depuis un demi-siècle, par un travail continu et attesté par des publications incessantes », il jette un regard sur sa vie ; cette vie il la voit comblée d'honneurs ; non content de l'avoir appelé aux plus hautes dignités scientifiques, de lui avoir accordé la plus puissante influence sur l'organisation de ses divers enseignements, son pays lui a confié les plus importantes fonctions politiques ; décoré de tous les ordres d'Europe, membre de toutes les Académies, il est devenu comme le représentant officiel de la Science Moderne ; si la majesté de cette Divinité a été offensée par quelque impie, c'est lui qui excommunie le sacrilège, c'est lui qui reçoit les serments des fidèles, c'est lui qui préside les banquets sacrés où sont égorgées les victimes propitiatoires ; et cependant, au milieu de ce

(1) E. Monnet, *Sur l'étude calorimétrique complète d'un sel* (Mémoires de la Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux, 5e série, t. III, 1897).

(2) *Thermochimie*, t. I, p. 20. — (3) *Thermochimie*, préface, p. xvii. — (4) *Thermochimie*, préface, p. xvii.

(5) M. Berthelot. *Introduction à la correspondance de E. Renan et de M. Berthelot* (1847-1892) Revue de Paris, n° du 15 juillet 1897).

triomphe, M. Berthelot est poursuivi par une tristesse inquiète qu'il décrivait récemment (1) en termes poignants ; parmi les motifs de cette tristesse, à côté de ceux qui rendent la vie amère à quiconque a beaucoup vécu, M. Berthelot nous en laisse entrevoir un (1) qui nous semble bien digne d'être médité : « L'impossibilité radicale d'atteindre un but absolu ». Parvenu au terme de sa carrière, M. Berthelot constate que les buts qu'il s'est laborieusement efforcé d'atteindre étaient des chimères, que les idées auxquels il s'était passionnément attaché étaient des erreurs, que le temps, que les efforts qu'il a consacrés à défendre ces idées ont été employés à combattre la vérité.

Au début de sa vie scientifique, M Berthelot s'est consacré à la Chimie organique ; les synthèses réalisées par lui, il y a près de quarante ans, signalèrent à l'admiration unanime du monde savant le jeune préparateur de Balard, et cette admiration était bien mérité (2); l'auteur de la synthèse de l'acétylène, de l'acide formique et de l'alcool semblait appelé à seconder d'une vigoureuse impulsion le mouvement, si puissant et si logique à la fois, qui entraînait la chimie à la conquête du monde des corps élaborés par les êtres vivants ; il n'en fut rien. Laissant à Würtz, son brillant émule, la gloire d'être, en France, l'apôtre de la chimie atomique, M. Berthelot poussé par son mauvais génie, se déclara l'adversaire des doctrines et des notations nouvelles ; il employa sa grande autorité à les arrêter à la porte de nos Facultés, de nos Ecoles, de nos Lycées ; il s'isola dans une chimie organique à lui, fermée à l'action fécondante des découvertes des autres écoles condamnée à une farouche stérilité. Aujourd'hui, la chimie organique de Dumas, de Laurent et Gehrhardt, de Würtz, de Kékulé, règne incontestée, développant ses formules dans tous les traités et tous les mémoires, encombrant de ses produits nouveaux les laboratoires, les officines, les usines ; M. Berthelot se voit contraint, dans ses dernières publications, d'en adopter les idées et le langage ; et, dans la genèse de ces idées, dans la formation de ce langage, ses découvertes n'ont eu presque aucune part.

En faisant, à partir de matières brutes, la synthèse d'une foule de produits organiques, M. Berthelot était mû par une idée qui, excédant la Chimie, débordait dans le domaine de la philosophie ; il voulait combler le fossé qui sépare la matière brute de la matière vivante et hâter le jour, souvent entrevu dans ses rêves, où de la cornue du chimiste sortirait une substance vivante, sinon un être vivant ; mais les corps qu'il a produits n'étaient pas de la matière vivante ; c'étaient des résidus de mort ; le fossé qui sépare la substance chimique du corps vivant, s'est creusé et est devenu un abîme ; M. Berthelot a vu Claude Bernard abandonner peu à peu sa foi première en une réduction de la vie aux seules lois de la physique et de la chimie ; il a vu l'admiration des philosophes comme la reconnaissance de la foule se porter vers l'esprit lucide et l'homme de bien, dont les travaux avaient pour fondement l'impossibilité radicale de faire sortir la vie d'une préparation chimique. — J'ai nommé Louis Pasteur.

De la chimie organique, M. Berthelot passa à la thermochimie ; le moment où il embrassait avec ardeur la science des Favre et des Thomsen, est aussi celui où des découvertes nouvelles commençaient à contredire cette doctrine, où H. Sainte-Claire Deville inaugurait l'étude de la dissociation, où la thermodynamique tentait d'appliquer ses lois à la chimie. La merveilleuse souplesse qui lui « permettait (3) de transposer son esprit presque instantanément d'un ordre de notions à un autre », son prodigieux talent d'expérimentateur, son infatigable activité semblaient prédestiner M. Berthelot à la construction de cette mécanique chimique nouvelle, qui demandait à la fois un théoricien et un observateur, qui voulait que l'on fût, en même temps, mathématicien, physicien et chimiste. Son mauvais génie le poussa encore à s'attacher à la doctrine condamnée, à la défendre contre les attaques des idées nouvelles ; à cette tâche stérile et ingrate, il employa toute son ingéniosité, tout son temps, tout son labeur, tout le temps et tout le labeur des collaborateurs nombreux et actifs qu'il eut le rare bonheur de rencontrer ; et, aujourd'hui, il est trop perspicace pour ne pas reconnaître que la Thermodynamique a créé, sans lui et malgré lui, la statique chimique à laquelle il avait rêvé d'attacher son nom.

Pendant qu'il contemple les ruines des idées pour lesquelles il a combattu, que M. Berthelot prête l'oreille aux murmures qui sortent de la foule des physiciens et des chimistes français, qu'un reste de crainte superstitieuse (4) empêche encore d'élever la voix, et, avec « le dégoût des trahisons, des déceptions et des abandons » (5), ces murmures lui apporteront une sorte de commentaire anticipé de ces paroles :

« Dites-moi où sont maintenant ces maîtres et ces docteurs que vous avez connus lorsqu'ils vivaient encore et qu'ils florissaient dans leur science ? d'autres occupent à présent leur place, et je ne sais s'ils pensent seulement à eux. Ils semblaient, pendant leur vie, être quelque chose, et maintenant on n'en parle plus. »

---

(1) *Loc. cit.*, p. 230.

(2) On voit qu'en écrivant ces lignes M. Duhem ignorait à cette époque que la Synthèse de l'acétylène revenait à Wöhler, qui le premier avait préparé le carbure de calcium CaC^2 et obtenu par l'action de l'eau sur ce carbure de l'acétylène (Wöhler, *Annalen Chem.*, t. CXXIV, p. 220), (*Moniteur Scientifique*, avril 1899, p. 249), comme on le prépare aujourd'hui industriellement.

M. Duhem ignorait encore comme la plupart des chimistes français que la Synthèse de l'alcool avait été faite par Hennel en 1828, et que M. Berthelot qui connaissait le travail de Hennel (Fritzsche, *Moniteur Scientifique*, septembre 1902), s'était bien gardé d'en parler pour s'attribuer la Synthèse de l'alcool.

M. Duhem nous montre aujourd'hui M. M. Berthelot cherchant à se donner le mérite du principe du travail maximum à une époque où l'on pouvait croire que ce principe régirait tous les phénomènes chimiques. Nous publions plus loin, l'énergique réclamation de priorité de Julius Thomsen, montrant que M. M. Berthelot avait fait pour ce principe ce qu'il fit pour la Synthèse de l'alcool.

(3) Revue de Paris, *loc. cit.*, p. 228.

(4) Pas au *Moniteur scientifique*.

(5) Revue de Paris, *loc. cit.*, p. 230.

Voici la réclamation de priorité à laquelle nous avions fait allusion précédemment :

Une question de priorité concernant quelques thèses fondamentales de la thermochimie

Par **M. Julius Thomsen**

(*Berichte der deustchen Chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 423, 1873).

Pendant les dernières 6 à 7 années, M. Berthelot s'est posé, aussi souvent que ses travaux littéraires lui en ont fourni l'occasion, en initiateur de différentes thèses fondamentales de la thermochimie. Bien que, déjà en 1853 et 1854, par conséquent 14 ans avant M. Berthelot, j'aie développé d'une manière réglée et systématique et publié les plus importantes de ces thèses, j'ai accueilli jusqu'ici par le silence les prétentions injustifiées de M. Berthelot, espérant toujours qu'il finirait avec le temps par se mettre au courant de la bibliographie de ce sujet et par reconnaître son erreur. Mais, comme, dans sa dernière publication, M. Berthelot persiste toujours dans la voie qu'il a adoptée, je me permets de reproduire ici littéralement quelques paragraphes des Mémoires publiés sous le titre : « Grundsätze eines thermochemischen Systems » dans les *Poggendorff's Annalen* en 1853 et 1854. On y lit :

V. Sur l'affinité considérée au point de vue des décompositions chimiques

§ 32

Par l'expression « affinité », il faut entendre la force qui retient ensemble les parties constitutives d'un composé. Pour qu'un corps se décompose, soit directement sous l'influence de la chaleur, de l'électricité, de la lumière, etc., soit indirectement sous l'action d'un autre corps, il faut vaincre l'affinité, il faut dépenser une force dont la grandeur dépend de la force de l'affinité.

Supposons d'une part un corps décomposé en ses parties constitutives, d'autre part ces mêmes parties constitutives de nouveau réunies pour former le corps initial : nous avons là deux processus opposés dont le commencement et la fin sont égaux. Il est évident que la force nécessaire pour décomposer une combinaison déterminée doit être égale à celle qui est mise en liberté lorsque la combinaison en question se forme de nouveau à partir de ses éléments constitutifs séparés (voir § 4).

Or, la grandeur de la force qui est mise en liberté lors de la formation d'un composé peut être déterminée au moyen d'une mesure absolue : elle est égale à la quantité de chaleur qui se dégage dans la formation de ce composé (§ 1).

Par conséquent, *pour décomposer une combinaison, pour vaincre l'affinité, il faut employer une force dont la grandeur peut être mesurée par la tonalité calorifique qui préside à la formation de la combinaison à partir de ses éléments.*

§ 33

L'affinité de deux corps se traduit par la faculté qu'ils ont de se combiner directement. *Si la combinaison a lieu, elle a pour résultat le dégagement d'une quantité de chaleur correspondant à l'affinité.*

Par contre, lorsqu'il n'y a pas d'affinité entre les corps ou plutôt lorsqu'il y a répulsion entre les corps, la combinaison ne peut pas se faire directement. Pour l'obtenir, il faut mettre en œuvre une force dont la grandeur correspond à la répulsion des corps. Une fois préparées par voie détournée (voir plus bas), les combinaisons de cette sorte se décomposent facilement et directement ; elles ressemblent au cône dressé sur sa pointe et qui tombe sous la moindre poussée. La décomposition se produit avec mise en liberté d'une force dont la grandeur est égale à celle qui devient latente lors de la formation de la combinaison (§ 6).

§ 34

Lorsqu'une combinaison est décomposée par un autre corps, simple ou composé, de telle sorte qu'il y ait formation de nouvelles combinaisons ou que des corps antérieurement combinés se trouvent déplacés de leurs combinaisons et remplacés par d'autres corps, ces changements se produisent parce que des affinités plus fortes trouvent l'occasion de se satisfaire mutuellement. Car, en chimie, c'est la loi du plus fort qui prédomine ; les affinités plus fortes se font toujours prévaloir. Mais pour vaincre les affinités plus faibles, il faut mettre en œuvre moins de force qu'il ne s'en dégage par suite de la satisfaction des affinités plus fortes. Il en résulte que, lorsque la décomposition se produit, un dégagement de force doit avoir lieu.

Mais, étant donné que la force chimique, en se dégageant dans les conditions ordinaires, se manifeste sous forme de chaleur, il s'ensuit que *toute décomposition chimique de cette sorte est accompagnée d'un dégagement de chaleur.*

En combinant cette thèse à la précédente, nous arrivons à la conclusion générale suivante :

Toute action simple ou combinée de nature purement chimique est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

En chimie, comme en mécanique, le mouvement d'un système de corps n'est possible que lorsque la somme des moments statiques est positive par rapport au sens du mouvement en question. »

Tout cela est dans mon Mémoire publié il y a 20 ans. Comparons-lui maintenant les thèses de M. Berthelot :

« *Tout changement chimique accompli sous l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.* » (Bull. Soc. Chim., 1873, p. 4).

« *Toute réaction chimique, capable de donner lieu à un dégagement notable de chaleur, se produit nécessairement et d'une manière directe, pourvu qu'elle satisfasse aux conditions suivantes, dont la première seule est fondamentale* :

1° *La réaction est comprise dans la catégorie de celles qui atteignent leur limite dans un temps très court* », etc. (Ann. Chim. Phys., 1869, t. 18, p. 103).

« *J'ai formulé en 1867 un principe général de thermochimie qui permet de prévoir les réactions d'après le signe des quantités de chaleur mises en jeu, dans les conditions mêmes des expériences.* » (Compt. rend. 71, p. 303).

« *J'ai réuni un grand nombre de faits, les uns nouveaux, les autres déjà connus, et j'ai rassemblé une multitude de chiffres à l'appui du théorème général de thermochimie qui vient d'être formulé. Je les publierai dès que j'aurai trouvé le loisir nécessaire pour exposer les résultats en détail.* » (Ann. Chim. Phys. [4], t. 18, p. 107).

Mais ce détail même a déjà été publié dans mon Mémoire cité plus haut, pour éclairer différents côtés du théorème.

Dans le § 36, j'ai étudié l'action des métaux sur l'eau. En combinant les données déjà connues aux résultats de mes recherches personnelles, j'ai cherché à répondre à la question de savoir quels étaient les métaux qui pouvaient décomposer l'eau à l'état de vapeur, et quels étaient ceux capables de décomposer l'eau liquide. J'ai montré que la théorie et l'expérience concordaient parfaitement.

Dans le § 37, j'ai examiné l'action des métaux sur l'acide chlorhydrique et montré combien l'expérience était en accord avec la théorie car, lorsque la condition (exprimée en équivalents) :

$$(R, Cl, Aq) > (H, Cl, Aq),$$

où R est l'équivalent de métal, est remplie, l'acide chlorhydrique peut être décomposé avec mise en liberté d'hydrogène. Pour le plomb, ce n'est le cas que lorsque l'acide est assez concentré, ce qui est tout à fait d'accord avec l'expérience. J'ai aussi montré que, d'accord avec les valeurs théoriques, le chlore et l'eau liquide se décomposaient avec mise en liberté d'oxygène, tandis que le gaz chlorhydrique et l'oxygène se transformaient en vapeur d'eau et chlore

Dans le § 38, j'ai étudié les précipités métalliques qu'un métal provoque dans une solution d'un autre. Dans le § 39, l'action des métaux sur l'acide sulfurique a fait l'objet d'une étude spéciale. La condition nécessaire pour la décomposition de l'acide avec dégagement d'hydrogène est :

$$(R, O, SO^3, Aq) > (H, O) \text{ (équivalents).}$$

La détermination des valeurs numériques a conduit à ce résultat inattendu : que *le plomb devrait se transformer en sulfate avec dégagement d'hydrogène sous l'action de l'acide sulfurique étendu.* J'ai fait l'expérience qui a complètement confirmé la théorie. Elle a montré que le plomb en poudre chauffé avec l'acide sulfurique étendu donnait lieu à un dégagement d'hydrogène, mais qu'à mesure que la concentration de l'acide montait, la réaction se modifiait et donnait comme produits de décomposition d'abord de l'hydrogène sulfuré, ensuite du soufre, et finalement de l'acide sulfureux. Cette observation semble avoir échappé à la connaissance des chimistes. Elle a été le résultat des calculs.

Dans le § 40, j'ai parlé *de l'action de l'acide concentré comparée à celle de l'acide étendu* ; dans le § 41, j'ai examiné *l'action des métaux sur l'acide azotique.*

Dans le § 42, j'ai soumis la théorie à l'épreuve d'une tout autre manière. D'après les différents processus, dans lesquels une combinaison donnée se forme en partie et se décompose en partie, *j'ai déterminé les limites entre lesquelles le dégagement de chaleur lors de la formation d'un corps défini devait être compris.* J'ai fourni par là un moyen de déterminer approximativement le dégagement de chaleur dans des processus qui sont inconnus ou difficiles à déterminer.

Dans les paragraphes suivants, j'ai traité *de la réduction des sulfates, de la formation de l'acide chlorique et de l'acide azotique, la décomposition directe*, etc.

Pour tout lecteur impartial, il sera évident *que non seulement j'ai développé, il y a 20 ans de cela, les lois fondamentales connues de la thermochimie, mais que je les ai encore soumis à l'épreuve dans de nombreux cas et applications, et en ai constaté la valeur.*

La lecture attentive des Mémoires cités plus haut montrera que *ce que M. Berthelot a écrit 14 années plus tard, n'ajoute rien d'essentiel*, même au contraire, par suite du manque de critique dans l'utilisation des observations antérieures, M. Berthelot a introduit dans la question une foule d'erreurs, ainsi que je l'ai souvent montré dans les « Berichte ».

J'appellerai encore ici l'attention sur le fait que *la méthode de la décomposition partielle* dont M. Berthelot se sert dans ses recherches sur l'action réciproque des bases et des acides en solution aqueuse, qui forment la suite de mon travail intitulé « Ueber die Berthelot'sche Affinitäts theorie » (Poggendorffs's Annalen, t. 138, p. 65), a été exposée pour la première fois par moi, l. c. p. 86 ; elle est, comme je l'ai montré, une simple application des principes fondamentaux du dégagement de chaleur que j'ai développés il y a 20 ans (Poggendorff's Ann., t. 88, p. 355, § 7). Dans mon Mémoire sur la théorie de l'affinité, je l'ai utilisée pour de nombreuses recherches.

Si M. Berthelot, qui s'est jeté ces dernières années avec ardeur dans la thermochimie, n'est pas bien fixé sur l'histoire de ces lois fondamentales, il n'est pas étonnant que d'autres, qui ne s'occupent que sporadiquement de recherches thermochimiques, s'attribuent de temps à autre une priorité que rien ne justifie. On trouve même dans le « Dictionnaire de Chimie », par P. Würtz, cette sorte d'erreurs. Par exemple, p. 824, il attribue en partie à M. H. Deville, la paternité des lois fondamentales de thermochimie — « *C'est l'idée qu'exprimait en 1860 H. Deville* », etc., donc 7 années plus tard que moi — en partie à M. Berthelot qui aurait montré les applications de ces lois — « *Elle a servi à Favre et Silbermann, et surtout à Berthelot, à évaluer les quantités de chaleur qu'il serait impossible d'évaluer autrement.* »

On s'étonnera peut-être que depuis 1854, je ne sois pas bien souvent revenu, dans des mémoires spéciaux, sur les lois générales de thermochimie que j'ai formulées. La raison en est très simple. Dans les différentes branches des sciences naturelles on découvre souvent des lois apparemment très simples.

Mais la vérification de ces lois par l'expérience montre bientôt des anomalies, dont la cause réside en partie dans des observations défectueuses, en partie dans le caractère incomplet des lois. C'est ce qui m'est arrivé. Les lois simples de la thermochimie correspondaient dans un nombre tellement grand de cas à l'observation directe, que j'avais toujours la conviction qu'elles devaient être très près de la vérité. Mais l'étude plus approfondie des phénomènes à révélé de nombreuses anomalies et par mes recherches personnelles, j'ai acquis la certitude que les observations antérieures étaient en partie trop peu précises pour servir de véritable base à la théorie. Au lieu de me livrer à des spéculations sans valeur sur les causes de ces anomalies, j'ai pris le parti plus difficile, mais plus sûr, celui d'amasser par un travail expérimental étendu des matériaux nouveaux et méritant confiance. Depuis cette époque j'ai fait près de 3000 expériences, dont les résultats ont en partie été publiés.

Combien il est inutile de se laisser aller à des spéculations en se basant sur des observations inexactes, les Mémoires de M. Berthelot sur l'acide formique et sur les oxydes d'azote le montrent clairement : on perd son temps pour aboutir à des erreurs. (Voir *Berichte*, t. 5, p. 508 et 257).

Laboratoire de l'Université de Copenhague, Mars 1873.

Voici maintenant les réclamations que P. A. Favre adressait à la même époque que le savant Danois Julius Thomsen sur le même sujet et qu'on trouvera dans le *Bulletin de la Société chimique* des années 1872-1873.

« Puisque (t. XVIII, p. 385) M. M. Berthelot m'en fournit l'occasion, il est certains points sur lesquels je dois insister une fois pour toutes afin d'établir nettement ma situation vis à vis de M. Berthelot et de renseigner exactement les physiciens qui veulent bien s'intéresser à mes travaux.

« Dans ses leçons sur le rôle de la chaleur pour la formation des composés organiques, leçons professées au Collège de France et publiées dans la *Revue scientifique des Cours publics*, M. Berthelot empruntant à J.-T. Silbermann et à moi toutes les données numériques que nous avons publiées, sans qu'il eut été nécessaire d'en ajouter une seule qui lui fut personnelle, a longuement développé les idées générales auxquelles nous avons été nécessairement conduits par l'interprétation de ces données.

« Ces idées se trouvaient implicitement comprises ou même nettement signalées dans notre travail sur la combustion des composés organiques appartenant aux mêmes zônes parallèles ainsi que la combustion des composés organiques isomères, etc , elles exprimaient les lois de fermentation de ces composés.

« Si l'habile professeur s'est trouvé en mesure de donner ses leçons, c'est parce que nous lui avons *fourni les nombres nécessaires aux calculs et les idées fondamentales.*

« M. M. Berthelot aurait pu nous réserver une part plus large dans un *enseignement que nos travaux seuls avaient rendu possible.* La part accordée par M. Berthelot aux physiciens qui lui avaient fourni les éléments de ses leçons était bien faible et cependant ils se sont abstenus de toute protestation.

« A cette époque M. Berthelot, parlant à peine du calorimètre *à eau qui seul nous avait servi*, met en cause le calorimètre à mercure, critique cet instrument qu'il ne connaissait pas alors et que très probablement il ne connaît pas bien encore.

« J'ai entrepris la première des recherches thermiques sur les mélanges explosifs dans le but d'éclairer la théorie des phénomènes balistiques qui accompagnent la déflagration des poudres à tirer et qui les rendent plus ou moins brisantes.

. . . .

« M. Berthelot, après avoir critiqué mes travaux et condamné mes appareils, adopte, au contraire, sans discussion et sans contrôle, des nombres obtenus dans des conditions les plus défavorables. Il en fait le point de départ de calculs défectueux dont les résultats ont été attaqués par M. Thomsen (1) trop vivement j'en conviens »

A propos du calcul des chaleurs de formation des composés organiques, M. Favre écrit encore (2) :

« M. Berthelot n'a donc pas eu le mérite d'avoir fait connaître le premier les *chaleurs de formation* des composés organiques que nous avons brûlés.

« M. Berthelot n'a pas fait connaître non plus la méthode de calcul des chaleurs de formation, nous l'avons employée pour la première fois, Silbermann et moi, en partant de la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone.

. . . .

« M. Berthelot paraît admettre que nous nous sommes attribué le mérite, si c'en est un, d'avoir les premiers signalé la méthode du calcul des chaleurs de formation des composés à l'aide des chaleurs de combustion. Or, cette revendication n'a jamais été dans notre pensée et M. Berthelot ne peut la faire pour lui-même.

. . . .

« Je n'ai jamais mérité le reproche (3) de n'avoir pas cité sciemment les savants qui ont ouvert une voie de découvertes. »

---

(1) *Berichte der Deuts chen. Chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 181, 1872.
(2) *Bul. Soc. chim.*, t. XIX, p. 441, 1873.
(3) M. M. Berthelot ne pourrait pas en dire autant.

LES LIMITES DE COMBUSTIBILITÉ

Par MM. L. Pelet et P. Jomini

L'étude de la combustion constitue un phénomène très compliqué, la flamme des combustibles pouvant être considérée comme le siège d'un grand nombre de réactions dont nous ne connaissons que très mal les divers éléments.

Bien que nous nous fassions une juste idée des difficultés de ce problème, du grand nombre d'inconnues qu'il y aurait à résoudre, de l'extrême variabilité des réactions, nous nous sommes demandés s'il n'était pas possible, en opérant dans des conditions toujours bien déterminées, d'étudier les conditions dans lesquelles et par lesquelles la combustion se termine ou plutôt ne peut plus se produire.

En recherchant quelques données sur cette question, nous avons trouvé des résultats contradictoires que nous résumons comme suit :

H. Davy par une intéressante expérience montrait d'une façon élégante les différences de combustibilité. « Qu'on introduise une bougie allumée dans une bouteille : elle s'éteindra bientôt et, si on la rallume, elle cessera de brûler lorsqu'on la plongera de nouveau dans le vase. Qu'on y fasse descendre alors une petite lampe philosophique ; la combustion du jet d'hydrogène continuera pendant un certain temps puis cessera d'elle-même. Un morceau de soufre brûlera dans le même milieu où l'hydrogène vient de s'éteindre et lorsque lui même refusera de brûler, le phosphore pourra le faire pendant un certain temps. Ici l'oxygène disparait peu à peu, au fur et à mesure que les produits des différentes combustions s'accumulent (1) ».

C'est une expérience de cours qui ne peut supporter de généralisation, ajoute G. Salet, le commentateur de H. Davy.

D'après Graham-Otto (2) une bougie en combustion s'éteint dans l'air contenant 1/5 d'anhydride carbonique.

Arnould (3) admet que l'air n'entretient plus la combustion lorsqu'il contient 25 % de bioxyde de carbone.

D'autre part, si nous examinons les résultats des analyses de gaz des fumées (4), nous remarquons que dans n'importe quelle chaufferie ou appareil de chauffage, il y a toujours une certaine proportion d'oxygène de l'air qui ne prend pas part à la réaction, et il est rare que la quantité de CO^2 formé dépasse 14 %.

Gaertner (5) indique qu'Eulenberg a trouvé que l'extinction d'une flamme de lampe à pétrole ou de bougie se produit quand l'atmosphère dans laquelle elle se trouve contient 3 % de CO^2 et 18 % d'oxygène.

D'après le même savant, Knorr a trouvé que l'extinction d'une flamme de bougie se produisait à 2,4 % de CO^2 et 16,9 % d'oxygène.

Gaertner a fait lui même quelques essais et il a trouvé que l'extinction correspondait aux teneurs suivantes en CO^2.

Bougies de stéarine	2,1 à 2,7 % CO^2
Petite lampe à pétrole	1,7 »
Grande lampe à pétrole	2,4 »

Les résultats de Gaertner s'opposent d'ailleurs à ceux de Taylor et d'Emmerich qui admettent que l'extinction d'une bougie se produit respectivement à 10 % et à 8 % de CO^2. Il est vrai que soit Taylor, soit Emmerich, faisaient pénétrer un courant de gaz carbonique dans l'espace ou se trouvait la bougie dont ils étudiaient l'extinction.

Gaertner, en répétant ces mêmes expériences trouve que l'extinction se produit à 7,5 % de CO^2. En comparant ces résultats Gaertner tend à admettre qu'il y a deux limites de combustibilité, la première lorsque CO^2 se forme aux dépens de la bougie allumée, la seconde lorsque l'on introduit artificiellement du gaz carbonique dans l'espace clos où l'on étudie l'extinction.

Broeckmann (6), appelé à étudier à quelle teneur en CO^2 dans l'air les lampes de mineurs s'éteignent, constate que le problème est complexe et trouve que l'extinction est fonction du volume dans lequel la flamme brûle. Dans un récipient de 0,15 litre la flamme d'une bougie s'éteint à

(1) Würtz, *Dictionnaire de chimie*, t. I, p. 962.
(2) *Lehrbuch der Chemie*, II, p. 719.
(3) *Eléments d'hygiène*, p. 179.
(4) Voir les Travaux de Scheurer-Kestner, F. Fischer et autres.
(5) *Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, 1900, p. 335.
(6) *Journal für Gasbeleuchtung*, 1901, p. 332.

6 % de CO^2 et dans un volume de 60 litres; l'extinction se produit déjà lorsqu'il y a 2,9 % d'anhydride carbonique dans l'air.

Ces divers résultats montrent qu'il était nécessaire tant au point de vue de la chimie appliquée qu'à celui de l'hygiène, d'examiner cette question méthodiquement.

Nous avons d'ailleurs été amenés à entreprendre ce travail après une étude pratique de l'un de nous sur la combustion dans les fourneaux à pétrole et la viciation de l'air (1), à la suite de laquelle nous nous sommes demandés à quel moment se produira l'extinction d'une flamme brûlant dans un volume d'air limité ; de quoi dépend cette extinction ; est-elle toujours la même pour le même corps ou varie-t-elle ?

S'il y a variation quelles en sont les causes ? Enfin quelle était l'explication à donner des résultats si divers en apparence indiqués par Gaertner, Broeckmann et autres.

Nous avons donc appelé *limite de combustibilité* le moment où un combustible quelconque cessera *de brûler* ; l'extinction est produite soit *par défaut d'oxygène*, soit *par accumulation des produits de la combustion* et non par manque de combustible.

I

Mode opératoire

Dans nos essais nous placions le combustible sous une cloche et nous l'avons fait brûler dans des conditions aussi identiques que possible. Après l'extinction, les gaz produits par la combustion étaient brassés au moyen d'un agitateur et nous en prélevions rapidement 100 centimètres cubes pour l'analyse.

Nous opérions tantôt sur la cuve à eau, tantôt la cloche était fixée et liée sur un socle en bois ou une feuille métallique. Dans le premier cas, nous pouvions craindre la dissolution d'une proportion plus ou moins considérable de gaz carbonique ; afin d'éviter cette absorption de gaz par l'eau de lacuve nous avons employé tous les moyens usités en pareil cas ; celui qui nous réussissait le mieux consistait à maintenir le mélange gazeux à une pression un peu inférieure à la pression atmosphérique. Les résultats obtenus sur la cuve à eau étaient d'ailleurs contrôlés par l'autre mode opératoire (2).

La prise de gaz était en général faite à la partie supérieure de la cloche et quelquefois au milieu ou à la partie inférieure ; il n'y avait pas de différence dans les résultats, suivant que l'on procédait d'une façon ou d'une autre.

Les cloches dans lesquelles nous opérions étaient en verre ou en métal (fer-blanc). Lorsque nous avions à faire à des volumes plus grands que 60 litres, nous nous servions de caisses en bois étanches.

Si l'on allume quelques bougies de mêmes dimensions simultanément sous une cloche, il est rare que l'extinction se produise au même instant pour toutes les bougies ; cela est dû aux courants gazeux éminemment variables qui circulent dans la cloche, c'est pourquoi nous étions obligés de faire un grand nombre d'essais (3-10) ; de plus, pour le même combustible, les résultats des diverses analyses dans une petite cloche variaient beaucoup, tandis que dans une grande cloche les résultats étaient constants.

Une seule expérience ne présente donc en elle-même que peu d'intérêt, mais la moyenne des résultats comparés entre eux pourra donner des indications précieuses.

Dans toutes nos expériences nous avons dosé les gaz secs, déterminant ainsi le gaz carbonique, l'oxygène, au cas où cela était nécessaire l'oxyde de carbone, et enfin l'azote par différence.

Pouvions-nous comparer entre eux les résultats obtenus directement ? Examinons les chiffres ci-dessous représentant quelques moyennes.

	Gaz dosés		
	CO^2 ou SO^2 %	O %	Az %
Bougies	4,2	14,4	81,4
Soufre	1,5	13,4	85,1
Benzène	6,7	9,0	84,3
Alcool	6,9	10,2	82,9
Hydrogène	0,1	2,2	97,7

(1) Pelet, *Bull. Soc. vaud des sc. nat.*, n° 129, p. 287.

(2) Nous avons pu constater qu'en général il n'y avait pas de différences sensibles dans les dosages de CO^2. Au contraire en présence de SO^2 ce dernier gaz beaucoup plus soluble se dissolvait rapidement soit dans l'eau de la cuve, soit dans l'appareil de dosage (Appareil d'Orsat).

Nous constatons que le °/₀ de l'oxygène contenu dans les gaz résiduels donne déjà une valeur comparable de la limite de combustibilité, seulement nous devons remarquer que certains combustibles produisent une proportion d'eau qui ne figure pas dans le °/₀ des gaz dosés, le soufre forme SO^2 dont il est impossible d'empêcher la dissolution partielle, il en résulte que les 100 centimètres cubes de gaz prélevés pour l'analyse proviennent de plus de 100 centimètres cubes d'air avant la combustion. Cette quantité peut être calculée puisque l'on connait la valeur de l'azote.

Il nous a donc semblé préférable de réduire toutes les valeurs obtenues à 100 centimètres cubes d'air primitivement contenu dans la cloche ou à 79,2 °/₀ d'azote.

Exemple de calcul : La lecture directe des gaz dosés a donné la moyenne suivante pour les bougies brûlant dans une cloche de 7 litres.

CO^2 4,2 °/₀, O 14,4 °/₀, Az 81,4 °/₀.

Ces 81,4 °/₀ d'azote proviennent d'une quantité d'air où l'oxygène et l'azote étaient dans le rapport de $\frac{79,2}{20,8}$.

Nous posons donc

$$\frac{79,2}{\text{Azote dosé}} = \frac{x}{\text{Oxygène dosé}}; \qquad \frac{79,2}{81,4} = \frac{x}{14,4}; \qquad x = 14,12 \ {}^0/_0.$$

Ces 14,12 représentent la quantité d'*oxygène restant* réduite à 79,2 °/₀ d'azote, c'est-à-dire d'oxygène non brulé pour chaque 100 centimètres cubes d'air avant la combustion.

La différence (20,8-14,12) = 6,68 représentera l'*oxygène disparu* rapporté à 79,2 °/₀ d'azote ou à 100 centimètres cubes d'air primitivement contenu dans la cloche.

La valeur de l'oxygène disparu comprend ainsi non seulement la quantité de gaz carbonique dosé mais aussi l'oxygène qui a contribué à former l'eau produite par les combustibles hydrogénés ou respectivement l'anhydride sulfureux formé par les combustibles soufrés.

Donc à côté de chaque résultat indiquant les données directes de l'analyse nous placerons les valeurs de l'oxygène disparu O. D et de l'oxygène restant O. R.

II

Nous nous sommes tout d'abord demandé si le même combustible peut, suivant les conditions dans lesquelles il est brûlé, donner des limites de combustibilité différentes.

1re *série d'essais.* — Bougies de stéarine de différents diamètres brûlant dans une cloche de 7 litres.

Nous ne donnerons ici que la moyenne des résultats de chaque essai.

Essai n°	Combustible	Gaz dosés			O. D °/₀	O. R °/₀
		CO^2 °/₀	O °/₀	Az °/₀		
1	Bougies de 12 millimètres	3,4	15,3	81,3	5,78	15,02
2	» 15 »	3,4	14,6	82,0	6,59	14,21
3	» 18 »	4,2	14,4	81,4	6,68	14,12
4	» 20 »	4,4	14,3	81,3	6,76	14,04
5	» 27 »	5,7	13,3	81,0	7,70	13,10

Il existe donc de très légères différences entre les bougies de différents diamètres. Nous devons aussi constater que les flammes des différentes bougies n'étaient pas de même grandeur, la flamme augmente de longueur et d'intensité avec les bougies de diamètres croissants.

Les mêmes essais exécutés dans une cloche de plus grand volume donnent des résultats beaucoup plus rapprochés ; les différences entre les bougies s'atténuent tellement que nous pouvons considérer les résultats comme identiques. Dans un espace clos de grande dimension la forme des bougies ou la longueur de la flamme n'a donc plus d'influence sur la limite de combustibilité.

On devrait s'attendre à ce que dans les cloches plus petites que 7 litres les différences de limite de combustibilité augmentent, mais il ne nous a pas été possible de le constater, cela est dû au fait que la combustion dans les petites cloches est excessivement variable.

2e *série.* — Alcool éthylique pur à 95° brûlant dans une cloche de 7 litres.

Essai n°	Combustible	Gaz dosés			O. D °/₀	O. R °/₀
		CO^2 °/₀	O °/₀	Az °/₀		
6	Alcool brûlant dans une lampe, flamme longue de 5 centimètres	6,7	11,7	81,6	9,36	11,44
7	Alcool brûlant librement dans un godet de 5 centimètres de diamètre. .	6,9	10,2	82,9	10,98	9,82

3e *série.* — Benzène brûlant dans une cloche de 7 litres.

Essai n°	Combustible	Gaz dosés			O. D %	O. R %
		CO^2 %	O %	Az %		
8	Benzène dans une lampe flamme de 5 centimètres	6,8	10,5	82,7	10,67	10,13
9	Benzène dans un godet de 5 centimètres de diamètre	6,7	9,0	84,3	12,28	8,52

4e *série.* — Pétrole brûlant dans 3 lampes à mèches différentes sous une cloche de 7 litres. Chaque lampe est munie de son tube.

Essai n°	Combustible	Gaz dosés			O. D %	O. R %
		CO^2 %	O %	Az %		
10	Pétrole mèche plate de 10 millimètres	3,0	15,9	81,1	5,15	15,65
11	Pétrole mèche ronde de 35 millimètres	4,0	15,5	80,5	5,34	15,46
12	Pétrole mèche ronde de 65 millimètres	4,2	14,8	81,0	6,22	14.58

5e *série.* — Gaz d'éclairage ; cloche de 7 litres.

Essai n°	Combustible	Gaz dosés			O. D %	O. R %
		CO^2 %	O %	Az %		
13	Brûleur effilé, flamme en fuseau longue de 12 centimètres	5,9	6,7	87,4	14,68	6,12
14	Bec papillon, flamme large de 9 centimètres. . . .	5,5	6,4	88,1	15,00	5,80
15	Brûleur Bunsen, flamme longue de 12 centimètres.	6,1	6,6	87,3	17,77	6,03

6e *série.* — Alcool pur 95°, mouillé de proportions croissantes d'eau, brûlant dans un godet de 5 centimètres de diamètre sous une cloche de 7 litres.

Essai n°	Combustible	Gaz dosés			O. D %	O. R %
		CO^2 %	O %	Az %		
16	Alcool 95°	6,9	10,2	82,9	10,98	9,82
17	» » + 10 % eau	6,4	11,6	82,0	9,51	11,29
18	» » + 20 » »	5,6	12,2	82,2	8,96	11,84
19	» » + 30 » »	5,4	12,6	82,0	8,56	12,24
20	» » + 40 » »	4,9	13,1	82,0	8,03	12,77
21	» » + 50 » »	4,4	14,1	81,5	7,00	13,8
22	» » + 60 » »	3,3	15,2	81,5	5,92	14,88

Nous devons remarquer ici que lorsque la flamme était près de s'éteindre la combustion se modifiait profondément, en général les flammes diminuaient de longueur et toutes les flammes éclairantes devenaient bleues ; en d'autres termes l'intensité lumineuse diminuait à mesure que l'espace clos s'appauvrissait en oxygène.

Nous n'avons pas constaté la présence de l'oxyde de carbone sauf dans le cas du gaz d'éclairage où il s'élevait 0,5-1 %.

Par la combustion des alcools mouillés il se formait de petites quantités d'aldéhyde que nous avons reconnue à son odeur.

De ces essais il ressort que, pour un même corps, la limite de combustibilité s'élève légèrement à mesure que la flamme grandit.

Or la grandeur de la flamme est proportionnelle à la quantité de combustible brûlé pendant l'unité de temps : la 6e série (alcool mouillé) est à cet égard caractéristique. Au fur et à mesure que l'alcool contient davantage d'eau la limite de combustibilité s'abaisse ; cela provient évidemment du fait que l'eau ajoutée diminue la volatilisation de l'alcool, par conséquent diminue la proportion d'alcool pénétrant chaque seconde dans la flamme.

Bien que les différences que nous avons constatées ne soient pas très grandes, nous pouvons déjà admettre que la limite de combustibilité d'un même corps varie. Elle est plus élevée lorsque la quantité de vapeurs introduite dans la flamme et brûlée pendant l'unité de temps est plus considérable.

Dans nos essais ultérieurs nous aurons à tenir compte de ces facteurs, c'est pourquoi toutes les fois que cela a été possible le combustible brûlait librement dans un godet de 5 centimètres de diamètre, afin d'obtenir une flamme autant que possible de même grandeur. Lorsqu'il ne nous était pas possible de placer le corps en expérience dans un godet, nous l'avons fait brûler dans des conditions toujours bien déterminées.

III

Jusqu'à présent, nous n'avons pu discerner les causes de l'extinction des flammes ; c'est pourquoi, dans le chapitre suivant, nous avons mis en expériences 1° une série de corps simples combustibles, 2° une série de corps composés.

7e *série.* — Limite de combustibilité de quelques corps simples brûlant dans une cloche de 12 litres.

N°	Combustible	Gaz dosés			O. D. %	O. R. %
		CO^2 et SO^2	O %	Az %		
23	Soufre fondu brûlant dans un godet de 5 centimètres de diamètre	1,5	13,4	85,1	8,24	12,56
24	Charbon de bois dur	12,6	3,5	83,9	17,43	3,37
25	Hydrogène flamme de 5 centimètres	0,1	2,2	97,1	19,0	1,80
26	Magnésium	0,8	2,1	97,1	19,07	1,73
27	Phosphore	1,1	0,8	98,1	20,15	0,65

En ce qui concerne la combustion proprement dite de ces divers éléments, nous devons faire les remarques suivantes.

Dans l'essai n° 23, il était indispensable de fondre au préalable le soufre pour obtenir des résultats constants. Le soufre directement enflammé et incomplètement fondu s'éteignait rapidement et les résultats présentaient une grande variation. Au moment où la flamme du soufre s'éteignait, il se produisait une volatilisation partielle du soufre fondu qui remplissait la cloche et se déposait sous forme de poudre impalpable sur les parois.

Dans l'essai n° 24, il se formait 1 % d'oxyde de carbone ; ce chiffre a été ajouté à la valeur de CO^2. Le charbon en ignition complète était placé sur une grille sous la cloche. Nous avons expérimenté d'autres variétés de charbon ; le charbon de bois tendre et le coke nous ont donné des résultats différant d'une petite quantité.

La flamme de l'hydrogène pendant sa combustion sous la cloche était intéressante à étudier ; au commencement, grâce à la surpression produite par la dilatation des gaz, la flamme diminuait du tiers de sa longueur primitive, puis elle s'élargissait et s'évasait tout en diminuant de longueur au fur et à mesure de la combustion.

Dans le cas du magnésium, nous avons constaté la formation d'ammoniaque, ce qui s'explique par la combinaison de l'azote de l'air au magnésium à haute température, et décomposition de l'azoture de magnésium formé par la vapeur d'eau.

Dans l'essai n° 27, il se produisait, comme pour le soufre, une volatilisation partielle du phosphore après extinction ; le dépôt formé contenait du phosphore jaune et du phosphore rouge.

Par combustion vive, le phosphore, ainsi que l'a déjà montré Joubert (1), ne brûle jamais complètement l'oxygène de l'espace clos ; en effet, dans chaque cas, lorsque nous prélevions le résidu gazeux de suite après la combustion, nous avons toujours trouvé de l'oxygène ; si, au contraire,

(1) Thèse, Paris, 1874.

nous attendions quelques heures pour exécuter l'analyse, les traces d'oxygène restant étaient absorbées *lentement à froid* par le phosphore non brûlé.

8e *série.* — Limite de combustibilité d'un certain nombre de corps composés brûlant dans une cloche de 7 litres.

Essai n°	Combustible	Gaz dosés			O. D. %	O. R. %
		CO^2 ou SO^2 %	O %	Az %		
28	Pétrole mèche 65 millim. .	4,2	14,8	81,0	6,22	14,58
29	Bougies 18 millimètres . .	4,2	14,4	81,4	6,68	14,12
30	Térébenthine	5,8	12,3	81,9	8,82	11,98
31	Camphre	6,3	11,7	82,0	9,42	11,38
32	Naphtaline	7,0	11,0	82,0	10,1	10,7
33	Alcool éthylique 95°. . .	6,9	10,2	82,9	10,98	9,82
34	Alcool méthylique . . .	7,6	9,8	82,6	11,33	9,47
35	Benzène	6,7	9,0	84,3	12,28	8,52
36	Acétylène.	6,2	7,5	86,3	13,86	6,94
37	Gaz d'éclairage	5,9	6,7	87,4	14,68	6,12
38	Ether	10,8	6,1	83,1	14,94	5,86
39	Sulfure de carbone . . .	16,1	5,1	78,8	15,63	5,17

Les liquides étaient brûlés dans un godet de 5 centimètres de diamètre, il y en avait toujours une quantité suffisante pour la combustion complète (5-10 centimètres cubes), le naphtalène et le camphre étaient aussi placés dans un godet et fondus préalablement avant d'être enflammés.

En examinant les tableaux de la 7e et de la 8e série, nous avons la preuve, tant pour les corps simples que pour les corps composés, que la limite de combustibilité varie dans des proportions très notables avec la nature du corps.

A quoi devons-nous attribuer la cause de ces différences ? Il est possible que la température de la flamme, différente pour chaque corps, joue un rôle important dans le cas qui nous occupe. Afin d'élucider ce point, nous avons préparé des alliages d'or et de platine à différentes teneurs et les avons étirés en lamelles excessivement minces, dont les points de fusion variaient de 1 075 à 1 775°.

Les mesures de température de flammes que nous avons faites sont purement comparatives et nous n'indiquerons ici aucune valeur, car ces dernières sont loin d'être précises (1).

Il résulte de nos mesures qualitatives de la température des flammes que, d'une façon générale, les combustibles dont les flammes atteignent les températures les plus élevées (tels H, P, Mg, C^2H^2, etc.) sont ceux-là dont la limite de combustibilité est aussi la plus élevée.

Au contraire, des corps tels que la stéarine, le pétrole, le soufre, la térébenthine, dont les flammes sont plus froides, possèdent une limite de combustibilité inférieure.

Comme contre épreuve, nous pouvions aussi admettre que les flammes plus chaudes échaufferaient davantage l'air de la cloche. Nous avons donc pris différents combustibles dont la flamme était approximativement de même grandeur, et avons noté l'échauffement de l'air dans une même cloche, pendant leur combustion.

Nous avons trouvé que les substances suivantes ont élevé la température de l'air de l'espace clos comme suit :

Pétrole.	3°,3	Gaz	13°
Bougies	3°,4	Hydrogène	15°
Benzène	5°,6	Magnésium	22°
Alcool	5°,8	Phosphore.	28°

Dans la 8e série (corps composés), nous constatons qu'un nouveau facteur intervient et doit aussi jouer un rôle, c'est celui de la volatilisation plus ou moins facile du corps considéré. En effet, comparons le point d'ébullition et le chiffre de la limite de combustibilité pour la série des corps composés.

(1) Nous avons cherché dans la littérature quelques données sur la température des flammes ; mais les chiffres que nous y avons trouvés sont très contradictoires.

Dans nos mesures de la température des flammes, les corps se sont succédé dans l'ordre suivant, de la flamme la moins chaude à la plus chaude : pétrole, bougie, soufre, alcool, benzène, gaz d'éclairage, charbon, hydrogène, magnésium et phosphore.

Substance	Limite de combustibilité	Volatile à
Pétrole.	6,22 °/₀ O. D.	> 150°
Stéarine	6,68 »	se décompose
Térébenthine	8,82 »	156°
Camphre	9,42 »	205°
Napthalène	10,10 »	218°
Alcool éthylique	10,98 »	78°,4
Alcool méthylique.	11,33 »	66°
Benzène	12,28 »	88°
Acétylène.	13,86 »	gazeux
Gaz d'éclairage	14,68 »	»
Ether	14,94 »	35°
Sulfure de carbone	15,63 »	46°

Il ressort de ce tableau que, d'une façon générale, les corps les plus difficilement volatils, du pétrole au naphtalène, ont des limites de combustibilité inférieures ; tandis que les composés gazeux ou très facilement gazéifiables, tels que l'éther et le sulfure de carbone, atteignent des limites de combustibilité élevées.

Les déductions et les constatations que nous avons faites font ressortir les principaux facteurs du problème qui nous occupe, il est vrai de dire que c'est une résolution par une première approximation. Il est bien certain que la solution exacte du problème ne pourra être établie que par une étude plus complète et plus précise encore, spécialement en ce qui concerne la décomposition du combustible à l'intérieur de la flamme.

Nous sommes cependant en droit d'affirmer que la limite de combustibilité est fonction de *la température de la flamme* d'une part et de *la volatilité du combustible* d'autre part.

Il y a lieu de remarquer que l'expérience de H. Davy (*loc. cit.*) a été inexactement rapportée ou faite dans d'autres conditions ; car nous avons pu constater, en répétant l'expérience dans un vase clos, que le soufre ne brûlait pas dans une atmosphère où l'hydrogène s'éteignait, c'est le contraire qui se produit, ce qui confirme les résultats que nous avons indiqués soit dans la série des corps simples, soit dans celle des corps composés.

IV

Il nous a paru indispensable d'étudier la limite de combustibilité de quelques corps dans des cloches ou espaces clos de différents volumes, de façon à vérifier d'abord et compléter ensuite l'observation de Broeckmann (*loc. cit.*).

Dans ces séries d'essais, nous avons étudié les corps suivants : la stéarine (bougie de 18 millimètres), le pétrole (lampes à mèche de 10 millimètres et 65 millimètres), le soufre, l'alcool éthylique 95°, le benzène et l'acétylène.

9e *série.* — Bougies de 18 millimètres de diamètre.

N°	Volume de l'espace clos	Gaz dosés			O. D. °/₀	O. R °/₀
		CO^2 °/₀	O °/₀	Az °/₀		
40	0,7 litres	6,1	12,3	81,6	8,77	12,03
41	2 »	5,0	13,9	81,1	7,12	13,68
42	7 »	4,2	14,4	81,4	6,68	14,12
43	12 »	3,8	15,7	80,5	5,24	15,56
44	60 »	3,4	16,4	80,2	4,5	16,3
45	1 250 »	2,5	16,8	80,7	4,19	16,61

10e *série.* — Pétrole ; lampe à mèche plate de 10 millimètres, munie de son tube ; flamme longue de 2 centimètres.

N°	Volume de l'espace clos	Gaz dosés			O. D. °/₀	O. R. °/₀
		CO^2 °/₀	O °/₀	Az °/₀		
46	0,7 litre	3,35	14,7	81,95	6,8	14,0
47	2 litres	3,1	15,5	81,4	5,6	15,2
48	7 »	3,0	15,9	81,1	5,15	15,65
49	12 »	2,15	16,65	81,2	4,44	16,36
50	60 »	2,4	16,5	81,1	4,56	16,24

11ᵉ *série.* — Pétrole ; lampe à mèche ronde 65 millimètres, flamme longue de 5 centimètres, la lampe est munie de son tube.

N°	Volume de l'espace clos	Gaz dosés			O. D. $^0/_0$	O. R. $^0/_0$
		CO^2 $^0/_0$	O $^0/_0$	Az $^0/_0$		
51	0,7 litre	5,0	13,9	81,1	7,12	13,68
52	7 litres	4,2	14,8	81,0	6,22	14,58
53	12 »	3,6	15,1	81,3	5,98	14,82
54	60 »	3,0	16,2	80,8	4,8	16,0
55	1 250 »	2,5	16,4	81,1	4,66	16,14
36	18 800 »	3,8	16,8	79,4	3,9	16,9

12ᵉ *série.* — Soufre fondu dans un godet de 5 centimètres de diamètre.

N°	Volume de l'espace clos	Gaz dosés			O. D. $^0/_0$	O. R. $^0/_0$
		SO^2 $^0/_0$	O $^0/_0$	Az $^0/_0$		
57	0,7 litre	1,3	10,7	88,0	11,10	9,70
58	2 litres	1,8	13,3	84,9	8,3	12,5
59	7 »	2,4	13,1	84,5	8,42	12,38
60	12 »	1,5	13,4	85,1	8,24	12,56
61	60 »	3,1	13,5	83,4	7,88	12,92
62	1 250 »	1,0	17,0	82,0	4,26	16,54

13ᵉ *série.* — Benzène brûlant librement dans un godet.

N°	Volume de l'espace clos	Gaz dosés			O. D. $^0/_0$	O. R. $^0/_0$
		CO^2 $^0/_0$	O $^0/_0$	Az $^0/_0$		
63	0,7 litre	7,0	8,0	85	13,29	7,51
64	2 litres.	6,7	8,6	84,7	12,7	8,10
65	7 »	6,7	9,0	84,3	12,28	8,52
66	12 »	4,5	12,8	82,7	8,45	12,35
67	60 »	4,7	14,0	81,3	7,06	13,74
68	1 250 »	2,4	15,7	81,9	5,5	15,3

14ᵉ *série.* — Alcool éthylique pur 95° brûlant librement dans un godet.

N°	Volume de l'espace clos	Gaz dosés			O. D. $^0/_0$	O. R. $^0/_0$
		CO^2 $^0/_0$	O $^0/_0$	Az $^0/_0$		
69	0,7 litre	7,7	7,9	84,4	13,33	7,47
70	2 litres	7,6	9,0	83,4	12,19	8,61
71	7 »	6,9	10,2	82,9	10,98	9,82
72	12 »	5,7	11,7	82,6	9,5	11,3
73	60 »	4,9	13,4	81,7	7,71	13,09
74	1 250 » , ...	4,3	14,0	81,7	7,13	13,67

15ᵉ *série.* — Acétylène brûlant, à l'extrémité d'un bec Manchester, 30 litres à la seconde.

N°	Volume de l'espace clos	Gaz dosés			O. D. $^0/_0$	O. R. $^0/_0$
		CO^2 $^0/_0$	O $^0/_0$	Az $^0/_0$		
75	0,2 litre	11,1	2,7	86,2	18,3	2,5
76	0,7 »	10,8	5,7	83,5	15,35	5,45
77	2 litres	10,6	6,1	83,3	14,89	5,91
78	7 »	6,2	7,5	86,3	13,86	6,94
79	12 »	9,2	8,1	82,7	12,98	7,82
80	60 »	7,7	9,5	82,8	11,64	9,16

Les espaces clos, de 0,2 à 12 litres, étaient formés par des cloches de verre ou de métal ; pour les volumes de 60 et 1 250 litres, nous nous servions d'une caisse en bois et d'une armoire vitrée bien étanches.

Dans le volume de 1 250 litres, nous placions plusieurs foyers (godets) du combustible ; pour les bougies, nous en avions placé 24 sur 3 étages différents, celles de l'étage supérieur se sont éteintes un instant avant celles des étages inférieurs.

Le volume de 18 000 litres, dans lequel nous avons fait quelques essais avec des lampes à pétrole, était formé par une petite chambre de 18 mètres cubes, que nous avions rendue étanche en bouchant les ouvertures les plus apparentes. Cette étanchéité n'était qu'approximative et, bien que nous ayons employé 4 à 5 grosses lampes à pétrole, il n'y a pas eu d'extinction après 5 heures de combustion. L'analyse des gaz a été faite 5 h. 1/4 après l'allumage.

Dans la présente étude, le volume de 18 mètres cubes (chambre non étanche) n'est qu'un cas particulier, d'ordre purement pratique, et nous devons revenir au cas général des espaces clos de 0,7 à 1 250 litres, et chercher à expliquer les causes de l'extinction.

Nous remarquons tout d'abord que la limite de combustibilité s'abaisse graduellement à mesure que le volume augmente.

Le tableau suivant fait ressortir la décroissance de l'oxygène disparu.

Volumes		0,7	2	7	12	60	1 250	litres
Bougies.	O. D %	8,77	7,12	6,68	5,24	4,5	4,19	—
Pétrole (10 millimètres) . . .	»	6,8	5,6	5,15	4,44	4,56	—	—
» (65 » . . .	»	—	7,12	6,22	5,98	4,8	4,66	18 m. c.
Soufre	»	11,10	8,3	8,42	8,24	7,88	4.26	3,9
Benzène	»	11,29	12,7	12,28	8,45	7,06	5,5	—
Alcool	»	13,33	12,19	10,98	9,5	7,71	7,13	—
Acétylène	»	15,35	14,89	13,86	12,98	11,64		—

Ces chiffres représentés graphiquement donneraient, pour chaque combustible, une courbe à allure rapidement descendante, dans les espaces clos de 0,7 à 2 litres ; tandis que dans les volumes de 12 à 1 250 litres, la courbe ne s'abaisse plus que très légèrement et tend à être horizontale, c'est à dire que, dans de grands volumes, la limite de combustibilité tendrait vers une constante.

Le volume, en lui-même, n'est que la cause extérieure de ces phénomènes ; la cause réelle est encore probablement due à une question de température.

Prenons comme exemple le soufre et le benzène. Nous pourrons, connaissant la quantité d'oxygène disparu, calculer indirectement la quantité de soufre ou de benzène brûlé. En rapportant ces valeurs à chaque litre d'air de l'espace clos, nous pourrons, approximativement du moins, déterminer la quantité de chaleur reçue par chaque litre d'air. Cette dernière valeur est forcément proportionnelle à la température moyenne de l'espace clos.

Soufre

Volumes litres	O. D. %	SO^2 formé	S brûlé	S brûlé par litre d'air	Chaleur dégagée par le soufre et reçue par chaque litre d'air
		grammes	grammes	grammes	calories
0,7	11,16	0,2272	0,1136	0,1623	360,5
2	8.6	0,4936	0,2468	0,1234	274
7	8,48	1,704	0,852	0,1217	270,3
12	8,26	2,844	1,442	0,1183	262,8
60	8,08	13,92	6.96	0,116	257,7
1 250	4,4	157,8	78,9	0,0633	140,6

Benzène

Volumes litres	O. D. %	O disparu	Benzène brûlé	Benzène brûlé pour chaque litre d'air	Chaleur dégagée par C^6H^6 et reçue par chaque litre d'air
		grammes	grammes	grammes	calories
0,7	13,33	0,1334	0,04336	0,06194	619,3
2	12,78	0,3654	0,1188	0,0594	594
7	11,51	1,152	0,3744	0,0535	534
12	8,62	1,479	0,4807	0,04005	400
60	7,18	6,16	2,002	0,0337	336
1 250	5,60	100,1	32,52	0,02602	260

Ces chiffres calculés sont théoriques, mais ils nous permettent de constater que la quantité de chaleur dégagée par un combustible et reçue par chaque litre d'air est plus grande dans une petite cloche que dans un espace clos de grande dimension. C'est à cette cause, autrement dit à la température moyenne de l'air de l'espace clos, que nous devons attribuer les différences de limites de combustibilité dans des volumes différents.

Dans nos essais, il était tout indiqué de mesurer la température moyenne dans les espaces clos de différents volumes. Dans les petites cloches qui constituent des milieux peu homogènes au point de vue thermique et où la combustion se produit très rapidement, cette mesure était assez difficile. Voici cependant l'élévation de température que nous avons notée dans des cloches de volumes différents, où nous avons fait brûler 3 bougies jusqu'à extinction :

0,7 litre	15°	12 litres	2,3
2 litres.	5°	1 250 »	2,2
7 »	3°		

Ces mesures prouvent que, lorsque la température de l'air ambiant augmente, la limite de combustibilité s'élève.

Dans les essais que nous avons fait dans les cloches de différents volumes, nous avons toujours opéré avec des masses gazeuses en combustion, relativement petites ; mais si nous avions pris des godets de grande dimension, nous aurions obtenu des flammes beaucoup plus grandes, les limites de combustibilité auraient été plus élevées, ainsi que nous l'avons démontré dans la 2e partie de ce travail (pages 10-15) ; si enfin nous avions pu expérimenter sur des flammes presque aussi grandes que le volume dans lequel nous les observions, nous aurions probablement obtenu la combinaison totale ou presque totale de l'oxygène.

Dans de pareils cas, la courbe graphique des limites de combustibilité dans les différents espaces clos se serait rapprochée de la limite extrême 20,8.

Ce cas se trouve réalisé, partiellement du moins, dans l'essai n° 75 où une flamme d'acétylène de grandeur moyenne brûlait dans un volume de 0,2 litre et où nous avons trouvé 18,3 % d'oxygène disparu.

Les difficultés d'ordre pratique que nous avons rencontrées dans nos essais ne nous ont pas permis, du moins pour le moment, de faire des expériences plus complètes sur ce point. Cependant l'un de nous, dans une étude pratique sur les chauffe-bains à gaz (1), a justement rencontré un exemple présentant beaucoup d'analogie avec l'objet de notre discussion ; c'est pourquoi nous nous permettons de l'indiquer ici.

Alors que dans nos essais de laboratoire une flamme de gaz d'éclairage, en forme de fuseau, de 12 centimètres de longueur, brûlant à l'extrémité d'un tube effilé dans une cloche de 7 litres, nous a donné, après extinction, les gaz résiduels de la composition suivante :

$$CO^2 \quad 5,9\ \%, \qquad O \quad 6,7\ \%\ ;$$

nous avons constaté, dans un chauffe-bain à gaz dont le brûleur est formé par une série de becs Manchester, les résultats suivants :

	Débit en litres minute	CO^2 %	CO %	O %
a) Marche modérée	47	9,8	0	2,4
b) » maximum	79	8,3	0	0,0 (fumées)

Un autre chauffe-bain, dans lequel le gaz est brûlé à l'extrémité d'un bec Bunsen de très grande dimension, nous a donné les résultats d'analyse ci-dessous.

	Pression-statique millimètres	Débit en litres minute	CO^2	$CO^2 + C^2H^2$	O
c)	38	49	8,2	0	4,2
d)	80	71	7,0	traces	0,0
e)	120	80	6,0	6,2	0,0
f)	140	110	5,0	9,4	0,0

Laissant de côté toute appréciation sur le fonctionnement des chauffe-bains, nous constatons que l'enveloppe métallique de l'appareil, qui limite les masses gazeuses en combustion, peut être assimilée à l'une de nos cloches ; mais ici les flammes de gaz sont très grandes par rapport au volume. Il en résulte que nous obtenons, dans les résultats d'analyse, sous les lettres *b* et *d*, la com-

(1) Pelet. — *Bulletin technique de la Suisse romande*, 1902, p. 20.

bustion totale de l'oxygène ; en *a* et *c*, où la flamme du gaz est moins grande, il y a un résidu d'oxygène ; et enfin en *e* et *f*, où la quantité anormale de gaz pénétrant dans l'appareil est proportionnellement beaucoup plus grande que la quantité d'air nécessaire à la combustion, nous trouvons que non seulement il n'y a plus d'oxygène, mais qu'il y a des quantités considérables d'oxyde de carbone et d'acétylène.

Cet exemple est une preuve tirée de la pratique que la limite de combustibilité dépend principalement de la *quantité de combustible gazeux introduit dans la flamme pendant l'unité de temps.*

D'autre part, dans nos séries d'essais dans les différents volumes, nous avons remarqué que les valeurs d'oxygène disparu diminuent lentement dans les grands volumes et que la courbe graphique qui représenterait ces résultats tend à devenir horizontale ; il semblerait en résulter que dans un volume infini (air libre), la limite de combustibilité serait constante, quelle que soit la grandeur de la flamme.

Conclusions

Nous sommes donc amenés à admettre que, pour un combustible quelconque, brûlant dans des conditions déterminées, la limite de combustibilité est fonction :

a) *de la nature du corps,*
b) *de la température de la flamme,*
c) *de la quantité de combustible gazeux introduite dans la flamme pendant l'unité de temps,*
d) *de la température de l'air ambiant.*

Les trois premiers facteurs sous les lettres *a–c* dépendent forcément les uns des autres, spécialement en ce qui concerne les combustibles liquides ou solides.

Il ressort, en définitive, que c'est de la température seule que dépend l'équilibre chimique entre les gaz combustibles, l'oxygène et les produits de la combustion.

Cette étude a été entreprise pour éclaircir la question de l'extinction des flammes. Nous avons envisagé le problème au seul point de vue pratique, et le mode opératoire lui-même ne permettait qu'une première approximation. Nous avons cependant obtenu des résultats qui nous ont amené à des considérations théoriques assez importantes, c'est dire que nous serons obligés de revenir prochainement sur cet important sujet, pour contrôler et compléter divers points.

Université de Lausanne, Labor. de Chimie industr., Octobre 1902.

ACTION DE L'ACIDE CHROMIQUE SUR LE RÉACTIF CARO

Par **M. A. Bach.**

Comme suite à mes expériences relatives à l'action de l'acide chromique sur le peroxyde d'hydrogène (1) j'ai aussi étudié l'action de cet oxydant sur le réactif Caro.

On sait que le produit de l'action de l'acide sulfurique concentré sur le persulfate de potasse n'agit point, après sa dilution au moyen de glace, sur l'acide chromique. J'ai trouvé, par contre, que le produit non dilué attaque très vigoureusement l'acide chromique en substance ou en solution sulfurique Il y a réduction simultanée des deux corps avec mise en liberté d'oxygène et formation de sulfate de chrome. Comme je l'ai montré dans un travail antérieur (2), le réactif Caro se comporte d'une manière tout à fait analogue avec le permanganate de potasse. A l'état dilué, il n'attaque point le permanganate. Par contre, à l'état non dilué, il réduit très énergiquement le permanganate en substance, soit l'anhydride permanganique en solution sulfurique, avec mise en liberté d'oxygène et formation de sulfate de manganèse. Dans de nombreuses expériences, j'ai constaté que la quantité d'oxygène dégagée, dans ce cas, était presque exactement du tiers supérieure à celle que la quantité d'anhydride permanganique réduite aurait dû dégager avec le peroxyde d'hydrogène. J'ai cherché à expliquer ce fait en admettant que, sous l'influence de la haute concentration, 3 molécules d'acide persulfurique se combinaient en un acide suroxygéné analogue au tétroxyde de potassium et renferment comme celui-ci un groupement ozonique avec un seul atome d'oxygène actif.

La manière dont le produit de l'action de l'acide sulfurique concentré sur le persulfate de potasse se comportait avec l'acide chromique, permettait de vérifier par une autre voie cette hypothèse. En effet, si ce produit renfermait un acide suroxygéné du type du tétroxyde de potassium, il devrait fournir avec l'acide chromique, le même excédent d'oxygène qu'avec

(1) Voir la note précédente.
(2) *Moniteur Scientifique*, 1901, p. 25.

l'anhydride permanganique. Les expériences instituées à cet effet ont cependant démontré que le réactif Caro non dilué se comportait, avec l'acide chromique, exactement comme le peroxyde d'hydrogène, c'est-à-dire qu'il réduisait autant d'acide chromique et dégageait autant d'oxygène qu'une solution de peroxyde d'hydrogène contenant la même quantité d'oxygène actif.

Des quantités exactement pesées de persulfate de potasse, dont la teneur en oxygène actif a été préalablement déterminée, ont été traitées dans le vase à décomposition de mon appareil par l'acide sulfurique pur et concentré, et, après dissolution du sel, le produit a été additionné de solution chromique en excès contenue dans la burette de l'appareil.

La solution chromique a été préparée en faisant dissoudre de l'acide chromique pur dans l'acide sulfurique pur et concentré. Sa teneur en oxygène disponible a été déterminée iodométriquement. Le dégagement d'oxygène ayant cessé, on a lu sur le tube gradué le volume de gaz dégagé, transvasé le liquide vert résultant de la réaction dans un gobelet au moyen de 150 centimètres cubes d'eau et on y a dosé l'acide chromique non réduit. Voici les résultats obtenus de cette manière :

	Oxygène peroxyde employé	Oxygène chromique entré en réaction	Oxygène dégagé
	22,86 milligrammes	17,01 milligrammes	39,32 milligrammes
	25,04 »	18,22 »	43,41 »
	24,62 »	17,63 »	42,38 »
	22,25 »	16,21 »	39,02 »
Moyenne	23,69 milligrammes	17,26 milligrammes	41,03 milligrammes
Théorie.	H^2O^2	17,77 »	41,46 »

On voit que le produit de l'action de l'acide sulfurique concentré se comporte, au point de vue quantitatif avec l'acide chromique, exactement comme le peroxyde d'hydrogène. L'hypothèse de la présence d'un acide suroxygéné dans ce produit n'est donc plus justifiée.

A titre de comparaison, le réactif Caro, préparé au moyen du même persulfate et du même acide sulfurique que ci-dessus, a été titré par l'anhydride permanganique en solution sulfurique.

	Oxygène peroxyde employé	Oxygène permanganique entré en réaction	Oxygène dégagé
	23,61 milligrammes	13,91 milligrammes	37,02 milligrammes
	22,66 »	13,42 »	35,60 »
	24,81 »	14,90 »	39,42 »
Moyenne	23,66 milligrammes	14,09 milligrammes	37,34 milligrammes
Avec H^2O^2 l'anhydride permanganique réduit aurait dû dégager. . . .			28,18 » O
Excédent d'oxygène.			9,16 milligrammes O

Volume théorique : Volume trouvé = 1 : 1,32.

Le titrage au moyen d'anhydride permanganique du réactif Caro non dilué, a donc de nouveau fourni le même excédent d'oxygène que dans les expériences antérieures.

Comment expliquer l'apparition de cet excédent d'oxygène ?

L'expérience avec l'acide chromique ayant démontré qu'il ne pouvait pas être attribué à la présence d'un acide suroxygéné contenant plus d'oxygène faiblement lié que le peroxyde d'hydrogène, il ne reste qu'à admettre que *la réaction entre permanganate et peroxyde prend en solution sulfurique une autre allure qu'en solution aqueuse.*

Dans ce dernier cas, pour chaque atome d'oxygène disponible dans le permanganate, il entre en réaction 1 molécule de peroxyde. Si l'on tient compte de l'excédent d'oxygène mentionné plus haut, il semble probable qu'en solution sulfurique pour chaque atome d'oxygène disponible, il y a réduction de 1 2/3 mol. de peroxyde. Il en résulte que, tandis que la réaction en solution aqueuse correspond au rapport :

Oxygène permanganique : Oxygène peroxyde = 1 : 1,

la réaction en solution sulfurique a lieu suivant le rapport :

Oxygène permanganique : Oxygène peroxyde = 3 : 5.

Quant à la nature chimique du réactif Caro, il est certain qu'à l'état étendu, il possède d'autres propriétés qu'à l'état non étendu. Dans le premier cas, il n'agit point sur l'acide permanganique, l'acide chromique et l'acide titanique. Dans le second cas, il attaque très énergiquement ces réactifs à la façon du peroxyde d'hydrogène. Il est peu probable que la présence d'eau puisse déterminer cette différence de propriétés.

TÉTROXYDE D'HYDROGÈNE ET ACIDE OZONIQUE

Par **M. A. Bach.**

Au cours de mes recherches sur l'oxydation lente de l'hydrogène naissant dégagé par l'hydrure de palladium ([1]), j'ai constaté quelques faits analytiques qui paraissaient s'expliquer le mieux par l'hypothèse de la formation d'un tétroxyde d'hydrogène. Ce tétroxyde pourrait résulter de l'union de deux groupes incomplets H. O. O. et O. O. H., il devrait se décomposer d'après l'équation :

$$H^2O^4 = O^3 + H^2O$$

en ozone et eau et exercer pour cette raison une action oxydante plus énergique que le bioxyde d'hydrogène.

Plus tard ([2]), j'ai cherché à établir expérimentalement l'existence du tétroxyde d'hydrogène. En décomposant le tétroxyde de potassium par l'acide sulfurique étendu et fortement refroidi, j'ai obtenu une solution de peroxyde très instable et qui, titrée au moyen de permanganate de potasse, a fourni un excédent de 30 à 50 °/₀ d'oxygène sur la quantité que le permanganate employé aurait dû dégager avec le bioxyde d'hydrogène. Selon toutes les probabilités, j'avais ici entre les mains le tétroxyde d'hydrogène hypothétique que, sous l'action de l'acide sulfurique, le tétroxyde de potassium devrait engendrer exactement comme le bioxyde de sodium, par exemple, donne naissance au bioxyde d'hydrogène :

$$Na^2O^2 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + H^2O^2.$$

$$K^2O^4 + H^2SO^4 = K^2SO^4 + H^2O^4.$$

Tout dernièrement, MM. Baeyer et Villiger ([3]) ont publié, sur l' « acide ozonique », une note qui touche de très près aux recherches qui viennent d'être mentionnées. En faisant passer un courant d'oxygène ozonisé sur de la potasse caustique en poudre, ils ont obtenu un produit brun orangé qu'ils désignent par le nom d'ozonate de potasse et qu'ils considèrent provisoirement comme identique au tétroxyde de potassium. Le même corps paraît aussi se former, lorsqu'on fait passer un courant d'oxygène ozonisé dans une lessive de potasse, fortement refroidi. L' « acide ozonique » libre qui correspond à l'ozonate de potasse serait, d'après Baeyer et Villiger, l'hydrate de l'ozone :

$$O^3 + H^2O = O^4H^2.$$

Il est facile de voir que l'*acide ozonique* de MM. Baeyer et Villiger *n'est autre chose que le tétroxyde d'hydrogène* qui a fait l'objet de mes recherches. En effet, comme le bioxyde d'hydrogène, le tétroxyde d'hydrogène doit posséder des propriétés acides et former des sels bien définis. De ces sels, on connaît déjà le tétroxyde de potassium et le tétroxyde de rubidium. Mais il est probable que le produit obtenu par MM. Baeyer et Villiger est — à juger par son mode de formation — non pas le tétroxyde de potassium, mais un produit d'addition de 1 molécule de potasse caustique et de 1 molécule d'ozone, c'est-à-dire le sel acide de tétroxyde d'hydrogène :

$$KOH + O^3 = KO^4H.$$

Si cette supposition se confirme, l'analogie entre les sels du bioxyde d'hydrogène et ceux du tétroxyde d'hydrogène serait complète :

H. O. O. H.	H. O. O. O. O. H.
Na. O. O. H.	K. O. O. O. O. H. (?)
Na. O. O. Na.	K. O. O. O. O. K.

Il résulte de ce qui précède, que le terme « acide ozonique » ne saurait être considéré que comme synonyme du tétroxyde d'hydrogène.

(1) *Moniteur scientifique*, 1897, p. 479.
(2) *Moniteur Scientifique*, 1900, p. 424.
(3) *Berichte*, t. XXXV, p. 3038 (1902).

SUR LA RÉACTION ACIDE DES ALUNS ET L'INFLUENCE DE CETTE ACIDITÉ SUR L'INSOLUBILISATION DE LA GÉLATINE DANS LE CAS DE L'ALUN DE CHROME

Par **MM. Lumière frères et Seyewetz**

Si l'on ajoute un alcali dans une solution d'alun de chrome, de fer ou d'alun ordinaire, on constate que l'on peut en introduire une quantité relativement grande sans déterminer la précipitation d'oxyde de chrome, d'aluminium ou de fer.

Parmi ces trois aluns, celui de chrome possède, comme on le sait, la curieuse propriété de former avec la gélatine un composé résistant complètement à l'action de l'eau bouillante tandis que les autres aluns rendent seulement la gélatine moins soluble.

Namias a déjà signalé (1) et nous l'avons également constaté, que l'acidité de l'alun de chrome atténue l'action insolubilisante que cette substance exerce sur la gélatine.

Nous avons recherché : 1° La cause pour laquelle les aluns peuvent être additionnés d'alcali en quantité notable sans donner lieu à des précipitations d'oxydes. On a déterminé à quelle quantité d'alcali correspond pour chaque alun la formation du précipité persistant d'oxyde.

2° La différence entre l'insolubilisation par l'alun de chrome neutralisé et l'alun de chrome non neutralisé, afin d'en déduire les meilleures conditions à remplir pour obtenir l'insolubilisation la plus complète.

A. — *Etude de la réaction acide des aluns.*

I. — Nous avons pu facilement nous convaincre que ce n'est pas par suite de la présence d'acide libre que les aluns de chrome ne peuvent être précipités que par une assez grande quantité d'alcali, car des cristallisations répétées ne font pas disparaître cette propriété.

Si l'on soumet par exemple, de l'alun de chrome pur à cinq recristallisations successives, on constate que pour obtenir un précipité persistant de sesquioxyde de chrome, l'alun exige la même quantité d'alcali après la cinquième cristallisation par exemple qu'après la première. De plus, le dosage de l'acide sulfurique total dans l'alun correspond à la formule $Cr^2 (SO^4)^3, SO^4 K^2 + 24 H^2 O$, après la cinquième critallisation comme après la première.

Nous avons dosé la quantité de soude qu'il faut ajouter à des solutions titrées des trois aluns cités précédemment, pour obtenir un louche persistant d'oxyde de chrome, d'aluminium ou de fer.

En rapportant cette quantité de soude à 100grammes d'alun nous avons trouvé qu'elle correspond à 8,435 cc. *d'acide sulfurique* pour l'alun de chrome, dissous soit à froid, soit à 50° et seulement à 5,134 gr. pour l'alun ordinaire et pour l'alun de fer. C'est l'alun de chrome qui exige donc la plus forte proportion d'alcali. L'alun de fer présente une particularité : le précipité d'oxyde commence à se produire lorsqu'on a ajouté une quantité d'alcali correspondant à une acidité comprise entre 1,78 et 2,567 de $SO^4 H^2$, mais le louche disparaît au bout de quelques instants, en même temps que la couleur de la solution devient plus foncée, probablement par formation d'un sel basique.

Ce n'est qu'après l'addition d'une quantité d'alcali correspondant à 5,134 gr. de SO^4H^2 pour 100 grammes d'alun que le louche persiste.

Dans le cas particulier du chrome, si l'on fait la dissolution dans l'eau bouillante au lieu d'opérer à froid ou à la température de 50°, la quantité d'alcali nécessaire pour obtenir un précipité persistant augmente notablement et correspond pour 100 grammes d'alun à 12.8 gr, de $SO^4 H^2$ au lieu de 8,435 gr.

II. — Comparons les quantités d'acide sulfurique libre que nous a donné le titrage alcalimétrique des aluns, avec celles qui seraient libérées dans la formation d'un sel basique analogue, par exemple, à l'alun de chrome vert prenant naissance à partir de l'alun violet, d'après l'hypothèse de Recoura.

$$2 (M^2O^3, 3 SO^3) = 2 M^2O^3, 5 SO^3 + SO^3.$$

Le calcul montre que dans ce cas avec libération d'une molécule d'acide sulfurique pour deux molécules d'alun, les quantités respectives d'acide sont :

4,9 gr.	pour 100 grammes d'alun de	chrome
4,9 gr.	» » » »	fer
5,7 gr.	» » » »	d'alumine

(1) *Photographische Correspondenz*. Août 1902 p. 446.

Pour l'alun de chrome, la quantité d'acide calculée (4,9 gr) est plus forte que la moitié de celle trouvée (8,43 gr) avec l'alun dissous à froid ou dans de l'eau à 50°. Elle est au contraire plus faible que cette moitié avec l'alun dissous dans l'eau bouillante qui titre 12,8 gr d'acide sulfurique. Pour les deux autres aluns, les quantités d'acide calculées correspondent à peu près à celles trouvées, soit à 1 SO^3 libéré pour deux molécules d'alun.

Dans le cas de l'alun de chrome, on pourrait peut-être supposer qu'il se produit les réactions suivantes : dans une première phase sous l'influence de l'alcali, formation du sel basique vert analogue à celui obtenu par chauffage de l'alun violet, dans une deuxième phase, en présence de l'excès d'alcali, dédoublement de ce sel, considéré par Recoura comme le sulfate du radical sulfochromyle en hydrate de sulfochromyle et acide sulfurique.

$$2\,Cr^2O^3,\ 5\,SO^3 = (2\,Cr^2O^3,\ 4\,SO^3)\,SO^3$$

Sulfate de sulfochromyle

$$(2\,Cr^2O^3,\ 4\,SO^3)\,SO^3 + 2\,KOH = SO^4K^2 + (2\,Cr^2O^3,\ 4\,SO^3)\,H^2O$$

Hydrate de sulfochromyle.

Il y aurait donc au total 2 SO^3 libérés sous l'influence de l'alcali, ce qui correspondrait sensiblement à la quantité trouvée par le titrage de l'alun dissous à froid ou dans l'eau à 50°.

Du reste, on ne peut déduire exactement de ces titrages, la formule du sel basique formé, car la réaction est probablement incomplète.

B. — *Influence de l'acidité de l'alun de chrome sur l'insolubilisation de la gélatine.*

Pour étudier l'influence de l'acidité de l'alun de chrome sur l'insolubilisation de la gélatine on a d'abord opéré sur l'alun de chrome pur, mais non neutralisé par un alcali. Nous avons recherché dans ce cas l'influence de la concentration de la solution de gélatine et pour une même concentration l'influence de la quantité d'alun de chrome.

On a fait 3 séries d'essais avec des solutions de gélatine à 5, 10, et 20 %. Pour chaque concentration on a prélevé 5 portions de 20 centimètres cubes et ajouté des quantités croissantes d'une solution d'alun de chrome à 20 % : 1 centimètre cube, 5 centimètres cubes, 10 centimètres cubes, 15 centimètres cubes, 20 centimètres cubes. Dans chaque flacon on a ramené le volume à 40 centimètres cubes par addition d'eau. Après avoir laissé solidifier ces mélanges, on a essayé leur résistance à l'eau bouillante et on a constaté ce qui suit :

1° *En ce qui concerne la solidification de la gélatine* : pour une même quantité d'alun de chrome elle a lieu d'autant plus vite que la solution renferme plus de gélatine, et pour une même quantité de gélatine est d'autant plus rapide qu'il y a moins de sel de chrome.

2° *En ce qui concerne la résistance à l'eau bouillante.* Avec la solution de gélatine à 5 %. aucun des mélanges ne résiste à l'action de l'eau bouillante. Avec la solution de gélatine à 10 %, les mélanges fondent à 100°, sauf ceux où l'on a employé 1 ou 5 centimètres cubes de solution d'alun de chrome. Avec la solution de gélatine à 20 %, les mélanges résistent à l'action de l'eau bouillante.

A priori il parait anormal que l'excès d'alun de chrome soit défavorable à l'insolubilisation de la gélatine.

L'alun neutralisé par un alcali jusqu'à formation d'un léger précipité persistant ne présente plus cette anomalie : l'insolubilisation de la gélatine croit jusqu'à certaine limite avec la quantité d'alun de chrome ajoutée, puis elle reste constante. (1)

Nous avons recherché, quelle est pour une quantité déterminée d'alun de chrome neutre, la quantité maximum d'acide chlorhydrique (21° B), que l'on peut ajouter à une solution de gélatine à 20 %, sans en empêcher l'insolubilisation. Pour 20 centimètres cubes de solution de gélatine à 20 %, additionnés de 5 centimètres cubes d'alun de chrome à 20 %, neutralisés, cette quantité d'acide est de 0,15 cc.

II. — Les résultats que nous avons obtenus en étudiant l'influence de la quantité d'alun de chrome non neutralisé sur l'insolubilisation de la gélatine peuvent paraître anormaux.

On ne conçoit pas à priori pourquoi un excès d'alun de chrome peut être défavorable à l'insolubilisation de la gélatine. Puisque cette anomalie ne subsiste pas lorsqu'on emploie de l'alun neutralisé par un alcali on peut supposer qu'elle est uniquement due à la réaction acide de l'alun de

---

(1) Les essais faits avec l'alun de chrome ont été répétés comparativement avec le sulfate, le nitrate et le chlorure chromique. On a trouvé que ces composés qui insolubilisent tous la gélatine dans les mêmes conditions que l'alun ne présentent aucun avantage sur ce dernier. Au contraire, comme ils cristallisent difficilement et seulement en liqueur acide, ils renferment des quantités d'acide libre variables. On devra donc pour neutraliser l'acidité de ces composés ajouter une quantité d'alcali variable et plus grande que pour l'alun.

chrome. En effet, à partir d'une certaine teneur de la gélatine en alun de chrome, l'insolubilisation maximum est atteinte mais l'acidité croît au fur et à mesure que la quantité d'alun de chrome augmente. L'acide détruisant l'effet produit par l'alun, on conçoit que la gélatine tende à redevenir insoluble au fur et à mesure que la quantité d'alun de chrome acide augmente.

Conclusions

Lorsqu'on voudra insolubiliser la gélatine par l'alun de chrome, il conviendra donc, comme l'a indiqué Namias, d'additionner l'alun d'alcali, jusqu'à obtention d'un léger précipité persistant.

Dans le cas où l'alun de chrome entrera dans la composition d'un bain contenant en même temps d'autres substances, il faudra donc que la réaction du bain ainsi formé ne soit pas acide, si l'on veut obtenir le maximum d'effet sur la gélatine.

SUR LES EMPLOIS DU TRIOXYMÉTHYLÈNE EN PHOTOGRAPHIE

Par **MM. A. et L. Lumière** et **Seyewetz**

A. — *Emploi du Trioxyméthylène comme succédané des alcalis dans le développement.*

Dans une étude antérieure (1) nous avons montré la possibilité d'employer les aldéhydes et les acétones en présence du sulfite de soude pour remplacer les alcalis dans la préparation des bains révélateurs.

Malgré les avantages que présente cette substitution, l'acétone ordinaire a seule reçu jusqu'ici une application pratique, dans la préparation du révélateur à l'acide pyrogallique.

En effet, les autres aldéhydes ou acétones solubles dans l'eau (les seules pouvant être utilisées pour le but précédent) présentent divers inconvénients d'ordre pratique. La grande volatilité de la plupart d'entre elles, ou leur état gazeux à la température ordinaire empêche de les livrer au commerce autrement qu'en solutions aqueuses. Le titre de ces solutions est soumis à de nombreuses variations; en outre, elles renferment diverses impuretés qui peuvent être des causes d'insuccès dans le développement des négatifs. Enfin, certaines d'entre elles sont d'un prix trop élevé, qui s'oppose à la généralisation de leur emploi.

Jusqu'ici on n'avait pu expérimenter dans cet ordre d'idées le *trioxyméthylène ou paraformaldéhyde*, à cause de son insolubilité dans l'eau. Sa propriété de se dissoudre dans les solutions de sulfite de soude, que nous avons signalée, pour la première fois, dans une note précédente (2), nous a permis de l'étudier comme succédané des alcalis dans les révélateurs. Son emploi nous a paru d'autant plus intéressant que la solution sulfitique de ce corps insolubilise les couches gélatinées comme les solutions aqueuses de formaldéhyde.

1° Nous nous proposons dans la présente étude d'examiner la possibilité de substituer le trioxyméthylène aux alcalis dans les développateurs, de rechercher les avantages et les inconvénients de cette substitution et de déterminer la composition qu'il convient d'adopter pour les différents révélateurs usuels avec l'emploi de ce produit.

2° Après avoir démontré que la formaldéhyde peut jouer le rôle d'alcali dans les développateurs, nous chercherons à expliquer cette action et nous soumettrons nos hypothèses à des vérifications expérimentales.

I

Nous avons d'abord essayé d'employer le trioxyméthylène tel que le livre le commerce et de l'introduire dans les divers révélateurs à la place des alcalis caustiques ou carbonatés.

Nous avons alors constaté que pour ne pas voiler les images il faut employer de très faibles quantités de trioxyméthylène (pour le révélateur à l'hydroquinone par exemple, environ 100 fois moins que de carbonate alcalin pour produire les mêmes effets.)

En raison de cette action à faible dose, les pesées doivent être faites avec une grande précision. Pour éviter cet inconvénient, il nous a paru préférable de diluer le produit dans le sulfite de soude anhydre, en essayant de faire cette dilution dans des proportions qui permettent d'ajouter à la fois l'alcali et le sulfite de soude.

Le mélange qui nous a paru répondre le mieux aux conditions de la pratique renferme 3 *grammes de trioxyméthylène pour* 100 *grammes de sulfite de soude anhydre*. C'est celui que nous avons adopté en lui donnant le nom de *formosulfite*.

---

(1) *Bulletin de la Société française de photographie* 1896.
(2) *Bulletin de la Société française de photographie*, novembre 1902.

Voici la composition des principaux révélateurs normal qui nous ont paru donner les meilleurs résultats :

Révélateur à l'acide pyrogallique

Eau	100 cent. cubes
Formosulfite (1).	9 grammes
Acide pyrogallique	1 »

Révélateur à l'hydroquinone

Eau	100 cent. cubes
Formosulfite.	9 grammes
Hydroquinone	1 »

Révélateur au paramidophénol

Eau	100 cent. cubes
Formosulfite.	14 grammes
Paramidophénol	1 »

Révélateur au métol

Eau	100 cent. cubes
Formosulfite.	9 grammes
Métol	1 »

Révélateur au métol hydroquinone

Eau	100 cent. cubes
Formosulfite.	8 grammes
Métol	0,5 »
Hydroquinone	1 »

Révélateur à l'hydramine

Eau	100 cent. cubes
Formosulfite.	5 grammes
Hydramine	0,5 »
Bromure de potassium à 10 0/0 . .	1 cent. cube

Révélateur à l'iconogène

Eau	100 cent. cubes
Formosulfite	9 grammes
Iconogène.	1,5 »

Révélateur à la pyrocatéchine

Eau	100 cent. cubes
Formosulfite	14 grammes
Pyrocatéchine	1 »

En cas de surexposition on peut ajouter dans les formules précédentes, qui correspondent aux révélateurs normaux, les mêmes quantités de bromure de potassium et dans les mêmes conditions que s'il s'agissait de développateurs ordinaires au sulfite de soude et aux alcalis.

En outre, on peut dans certains cas (avec l'acide pyrogallique par exemple) introduire une portion seulement de la quantité de formosulfite entrant dans la composition du révélateur normal, et n'ajouter le reste qu'au fur et à mesure du développement. On peut ainsi diminuer l'énergie du révélateur pour atténuer les effets de la surexposition.

Inversement, on peut aussi augmenter la quantité de formosulfite dans les révélateurs où l'addition d'un excès d'alcali permet d'améliorer les images sous exposées.

On peut également préparer une solution de réserve concentrée, grâce à la grande solubilité dans l'eau du formosulfite (28 grammes peuvent être dissous dans 100 centimètres cubes d'eau). On n'ajoute alors au révélateur que le volume correspondant de cette solution, en diminuant d'un même volume la quantité d'eau entrant dans le révélateur normal.

II

Nous avons cherché à expliquer comment le trioxyméthylène en présence du sulfite de soude peut jouer le rôle d'alcali.

Dans notre étude antérieure sur l'emploi des aldéhydes ou acétones comme succédanés des alcalis (2), nous avions émis une hypothèse relative à la production de ce phénomène. Nous pensions que c'est peut-être en raison de la tendance des aldéhydes et acétones à former des combinaisons bisulfitiques, que l'alcali est libéré dès qu'on met un composé aldéhydique ou cétonique en présence d'un révélateur phénolique additionné de sulfite alcalin.

Il est possible en effet que le corps à fonction phénolique joue le rôle d'un véritable acide vis à vis du sulfite de soude : il peut se former alors un phénate alcalin et le bisulfite qui prend ainsi naissance peut se combiner avec la quantité correspondante d'aldéhyde ou d'acétone.

L'équation suivante rend compte de cette réaction (avec l'hydroquinone par exemple :)

$$\underset{\text{Hydroquinone}}{C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\ (1)\\ OH\ (4)\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Sulfite de soude}}{2\,SO^3Na^2} + \underset{\text{Formaldéhyde}}{2\,(H - CHO)} = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}ONa\\ ONa\end{matrix}\right. + \underset{\text{Combinaison bisulfitique}}{(SO^3HNa,\ H - CHO)^2}.$$

Un fait parait pourtant en contradiction avec cette hypothèse dans le cas du trioxyméthylène, c'est la possibilité de substituer cette substance à l'alcali dans un révélateur à fonction basique la paraphénylène diamine $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}AzH^2\ (1)\\ AzH^2\ (4)\end{matrix}\right.$.

Cette substance additionnée de sulfite de soude et de trioxyméthylène, agit en effet d'une façon beaucoup plus énergique qu'en l'absence de ce dernier corps. Pour expliquer cette action,

(1) Mélange de 100 grammes de sulfite de soude anhydre et de 3 grammes de trioxyméthylène additionné d'une petite quantité de bromure de potassium. — (2) *Bulletin de la Société française* 1896.

on peut supposer que la paraphénylène diamine, base énergique, absorbe les premières portions d'acide bromhydrique qui prennent naissance dans le développement de l'image latente. Dès qu'il se forme un peu de bromhydrate de paraphénylène diamine, le développement qui a commencé faiblement s'arrête, le sulfite de soude décompose alors le bromhydrate et régénère la paraphénylène diamine en même temps qu'il se forme du bisulfite de soude. La réaction acide de ce dernier empêche le développement de se poursuivre, mais en présence du trioxyméthylène le bisulfite de soude est absorbé dans la formation de la combinaison bisulfitique et le développement peut continuer.

Pour tenter de vérifier l'hypothèse de la formation d'une combinaison bisulfitique dans le cas de révélateurs à fonction phénolique, nous avons d'abord cherché à évaluer la quantité d'alcali qui est libérée dans une solution de sulfite de soude additionnée de quantités croissantes de trioxyméthylène quand on y ajoute un acide en excès. On peut dans une certaine mesure rapprocher l'action d'un acide de celle d'un composé phénolique et supposer que la réaction avec le sulfite de soude et le trioxyméthylène est comparable dans les deux cas.

Nous avons introduit dans des volumes égaux d'une solution de sulfite de soude à 10 $^0/_0$ des quantités croissantes de paraformaldéhyde (1, 2, 3, 5, 7 et 10 grammes). Nous avons ajouté dans ces mélanges renfermant tous le même poids de sulfite alcalin, de l'acide sulfurique titré jusqu'à saturation à la phénolphtaléine (comparativement on a fait le même titrage sur un volume égal de solution sulfitique ne renfermant pas de paraformaldéhyde).

Dans tous les cas, on a pu constater que le volume d'acide titré nécessaire pour obtenir la saturation correspond à celui qu'exige le sulfite pour former la quantité de bisulfite susceptible de se combiner avec l'aldéhyde. On peut donc supposer que dans le cas où on remplace le composé phénolique par de l'acide sulfurique, ce dernier absorbe simplement l'alcali libéré en donnant naissance à du bisulfite de soude.

Il est donc possible que le composé phénolique en présence du sulfite alcalin et de l'aldéhyde agisse d'une façon analogue à l'acide sulfurique.

b) Nous avons déterminé le poids de trioxyméthylène nécessaire pour libérer, en présence d'un excès de sulfite de soude, la quantité totale d'alcali que peut absorber un poids connu d'un composé phénolique l'hydroquinone par exemple, en supposant notre hypothèse exacte.

On s'est basé pour cela sur la solubilité des phénols dans l'éther, alors que leurs sels alcalins y sont insolubles.

On a mis dans une série de flacons 100 centimètres cubes d'une solution de sulfite anhydre à 10 $^0/_0$. Dans chaque flacon on a dissous 1 gramme d'hydroquinone ; on en a conservé un comme *témoin* et dans les autres on a ajouté des quantités croissantes de trioxyméthylène.

0,1 gr. — 0,2 gr. — 0,5 gr. — 0,8 gr. — 1 gramme

Chaque solution (celle du flacon-témoin y comprise) a été agitée 1/4 d'heure avec 100 centimètres cubes d'éther. Puis on a évaporé à sec 40 centimètres cubes du liquide éthéré et on a pesé le résidu d'hydroquinone.

On a constaté ainsi qu'avec 1 gramme d'hydroquinone, il faut employer environ 0.8 gr. de trioxyméthylène pour ne plus obtenir de résidu par évaporation de l'éther, c'est-à dire pour salifier totalement l'hydroquinone. La quantité de soude qui peut être 0,8 gr. de trioxyméthylène se transformant en combinaison bisulfitique sous l'influence du sulfite de soude et d'un composé phénolique, a été calculée et comparée à celle qui est nécessaire pour former un sel alcalin avec 1 gramme d'hydroquinone.

Ce calcul montre que 1 gramme d'hydroquinone peut se combiner à 0,72 gr. de soude caustique. Or, 0,8 gr. de trioxyméthylène libère 1,08 gr. de soude en se combinant au bisulfite de soude en proportion équimoléculaire ; tandis qu'il peut en libérer 0,71 gr. (quantité que peut absorber 1 gramme d'hydroquinone), si la combinaison a pour formule

$$(H - CHO)^3 + 2\ Na\ HSO^3$$

Dans la composition du révélateur normal à l'hydroquinone indiquée plus haut

Eau.	100 grammes	
Hydroquinone	1 »	
Formosulfite à 3 $^0/_0$.	9 »	(soit 0,26 gr. de trioxyméthylène pure)

1 gramme d'hydroquinone peut absorber 0,77 gr. de soude caustique, et 0,26 gr. de trioxyméthylène ne peut en libérer au maximum que 0,35 gr., en admettant que la combinaison soit équimoléculaire ; et 0,23 si la combinaison renferme 3 molécules de formaldéhyde pour 2 molécules de bisulfite.

Cette quantité est donc 3 à 4 fois plus petite que celle qui est nécessaire pour salifier l'hydroquinone.

On peut supposer que la soude est constamment régénérée, au fur et à mesure du développement. Par exemple le bromure de sodium qui prend naissance aux dépens de la soude et du

brome du bromure d'argent serait décomposé par le sulfite de soude qui en absorbant le brome régénèrerait l'alcali.

c) On a vérifié si l'alcali caustique ajouté directement à un révélateur donne des résultats comparables à ceux que produit le mélange de trioxyméthylène et de sulfite de soude. On a préparé deux révélateurs à l'hydroquinone renfermant des quantités de soude caustique égales à celles que peuvent libérer 10 grammes de *formosulfite*, suivant qu'on admet pour formule de la combinaison bisulfitique :

$$3\,(H - CHO) + 3\,Na\,HSO^3.$$
$$3\,(H - CHO) + 2\,Na\,HSO^3$$

Voici la composition de ces deux révélateurs

	1	2
Eau	100,00 grammes	100,00 grammes
Hydroquinone	1,00 »	1,00 »
Sulfite de soude anhydre	9,00 »	9,00 »
Soude caustique	0,35 »	0,23 »

On a développé dans les mêmes conditions des clichés (posés le même temps) d'une part dans ces deux révélateurs et d'autre part dans le révélateur normal au *formosulfite*.

Nous avons constaté que le mélange renfermant 0,4 gr. d'alcali caustique se comporte exactement comme celui qui contient 10 grammes de *formosulfite* à 3 $^0/_0$, au point de vue de la rapidité du développement et de l'intensité de l'image ; tandis que celui renfermant seulement 0,27 gr. agit beaucoup plus lentement que les autres. Les deux clichés développés avec l'alcali caustique présentent un voile assez intense qui n'existe pas sur l'image obtenue avec le *formosulfite*.

Conclusions

1° « Les expériences précédentes montrent que le trioxyméthylène, en présence du sulfite de « soude, peut remplacer avantageusement les alcalis carbonatés ou caustiques dans la prépa- « ration des divers révélateurs phénoliques. Avec cette substitution on n'a pas à redouter les ac- « cidents produits par un excès d'alcali, mais grâce à la propriété que possède le trioxyméthylène « d'insolubiliser la gélatine, les couches gélatinées tendent à être plus résistantes.

2° « On peut employer des mélanges en poudre de trioxyméthylène et de sulfite de soude pour « remplacer à la fois les alcalis et le sulfite de soude dans la préparation des révélateurs. On n'a « pas à craindre ainsi l'altération de l'alcali caustique puisque ce dernier ne prend naissance « qu'après la dissolution du mélange dans le révélateur.

B. *Emploi du Trioxyméthylène dans les bains de virage et de fixage des papiers pour remplacer l'alun*

Comme les solutions du trioxyméthylène dans le sulfite de soude insolubilisent la gélatine, nous avons essayé de les substituer à l'alun dans les virofixateurs.

Nos essais nous ont montré que pour ne pas modifier les propriétés du virage, il faut employer une très faible quantité de sulfite. Le *formosulfite* renfermant 3 $^0/_0$ de trioxyméthylène ne peut pas être utilisé dans ce cas. On a obtenu de bons résultats en remplaçant une portion notable du sulfite par une substance inerte, le chlorure de sodium. On a ajouté au trioxyméthylène son poids d'un mélange de 10 *parties de sulfite de soude anhydre* avec 40 *parties de chlorure de sodium*. On a dissous 2 grammes de ce produit dans un litre de bain de virage-fixage. La quantité de trioxyméthylène ainsi employée, soit 1,5 gr., remplace environ 10 à 15 grammes d'alun.

On peut également employer le mélange de trioxyméthylène et de sulfite alcalin dans les proportions que nous avons indiquées plus haut, pour insolubiliser la gélatine des papiers au point de la rendre résistante à l'action de l'eau bouillante. Une solution aqueuse à 1 $^0/_0$ de ce mélange donne de très bons résultats et après quelques minutes d'immersion la couche gélatinée du papier peut-être traitée impunément par l'eau bouillante.

Dans les bains destinés au fixage des plaques, l'emploi du trioxyméthylène n'est possible qu'à dose très faible, dans les proportions que nous avons indiquées à propos de l'emploi du formosulfite dans les révélateurs.

De plus grandes quantités déterminent une contraction exagérée de la couche. Cette contraction ne pouvant s'exercer en même temps sur le verre, détache la gélatine de son support. Cet accident ne se produit pas avec le papier, car ce dernier suit facilement la contraction de la couche qu'il porte.

Les avantages que présente le mélange de trioxyméthylène et de sulfite alcalin sur l'alun dans la préparation des virages sont les suivants :

1° Sa réaction est alcaline, et la décomposition de l'hyposulfite de soude, n'a pas lieu comme avec les virages acides. Introduit dans les bains de virage fixage, il ne produit donc pas de pré-

cipité de soufre. Cette propriété permet de préparer à froid les bains de virage fixage contenant du trioxyméthylène, tandis qu'avec l'alun la préparation doit se faire à l'ébullition afin d'éliminer l'abondant précipité de soufre qui prend naissance.

2° Les bains de virage-fixage restent indéfiniment limpides, tandis qu'ils se troublent constamment dans l'emploi de l'alun.

3° Lorsqu'on traite les épreuves sur papier, sortant d'un bain de virage fixage ou de fixateur par une solution d'alun, afin de rendre la couche gélatinée résistante à l'action de l'eau chaude, il peut se produire au sein de la gélatine imprégnée d'hyposulfite de soude un précipité de soufre.

Avec le trioxyméthylène on obtient l'insolubilisation de la couche gélatinée sans qu'on ait à redouter la précipitation de soufre.

4° Enfin on sait que la réaction acide de l'alun qui imprègne finalement la couche gélatinée est nuisible à la conservation de l'image, si toute trace d'hyposulfite de soude n'a pas été soigneusement éliminée. Cette altération est moins à craindre avec le trioxyméthylène par suite de la réaction alcaline des solutions aqueuses de cette substance.

SUR LE PROCÉDÉ VIDAL AU SULFURE DE SODIUM ET AU SOUFRE

Par **M. Raymond Vidal**

Il n'existe pas de procédé général de production de matières colorantes, par le chauffage des corps organiques avec les sulfures alcalins, attendu que tous les corps organiques dans ces conditions peuvent, ou ne pas donner de matières colorantes, ou donner par des réactions d'ordre divers des matières colorantes de nature différente, la nature de la réaction et celle du résultat dépendant uniquement des éléments constitutifs, de la structure et des fonctions du corps organique mis en œuvre.

C'est donc la quantité de celui-ci, qui doit caractériser le procédé ; puisqu'elle détermine à la fois le sens de la réaction et la nature du produit.

Ainsi, chaque fois que l'on fera agir les sulfures alcalins sur les corps, qui par leurs conditions spéciales créeront soit une réaction nouvelle, soit un produit nouveau, on aura inauguré un procédé original de production de matières colorantes par l'action des sulfures alcalins sur les corps organiques.

Si malgré les termes pourtant précis du brevet 236405, qui caractérisent par l'action du soufre seul sur certains corps organiques comportant avec des éléments spéciaux, une constitution et des fonctions spéciales, on veut considérer ce procédé Vidal comme une application des sulfures alcalins, on devra reconnaître, qu'il comporte à la fois, vis à vis du procédé Croissant et Bretonnière, les deux conditions d'originalité de réaction et de matière première.

La réaction de Vidal ne peut en effet se réaliser, ni avec les corps aliphatiques ou aromatiques du brevet français 98 915 de Croissant et Bretonnière, parce qu'il manque à ceux-ci, soit la constitution spéciale, soit les éléments spéciaux, soit les fonctions spéciales, dont dépend essentiellement cette réaction.

En effet aucun des nombreux composés revendiqués par Croissant et Bretonnière, ne comporte à la fois l'élément azoté, la constitution aromatique et les fonctions multiples amidées ou amidées hydroxylées nécessaires pour provoquer la formation des noyaux diphénylamine, constituant des colorants Vidal.

Les deux procédés sont donc absolument distincts. Ils le sont d'autant plus, qu'il n'y a pas même entre eux communauté de réactifs. Car alors que le soufre seul suffit à Vidal pour déterminer sa réaction, à côté du soufre, l'alcali est indispensable pour donner les restes organiques qui serviront à constituer les noyaux thiophéniques des produits Croissant et Bretonnière.

Le motif, qui a déterminé chez Vidal, l'utilisation des sulfures alcalins part d'une considération toute autre que la nécessité de la réaction, comme c'est le cas chez Croissant et Bretonnière.

Chez Vidal l'emploi des sulfures alcalins n'est dicté, que par le but purement industriel et pratique, qui tend à résumer dans une seule et même opération et la préparation de la matière première et celle du colorant. C'est un procédé qui, pour n'être que d'ordre purement technique n'en a pas moins une importance capitale par l'économie, qu'il réalise et par la simplification qu'il apporte dans la préparation des colorants sulfurés directs. Car les matières premières, qui fournissent ces colorants, sont éminemment altérables et de ce chef leur isolement est difficile et coûteux, soit par la main d'œuvre qu'il nécessite, soit par les pertes de produits, qui en résultent.

C'est pour parer à ces graves inconvénients, que Vidal crée ses matières premières en milieu de sulfure de sodium par réduction de dérivés azoïques ou nitrés et les transforme, dans ce milieu même, en colorants sulfurés par l'action concomitante du soufre.

C'est ce procédé vraiment original et pratique, qui a été strictement copié dans d'innombrables brevets, procédé qui rend à lui seul possible la production de ces colorants sulfurés, toujours issus d'amidodiphénylamines plus ou moins diversement substituées, qu'il eut été autrement, bien moins pratique d'isoler, pour les soumettre à l'action directe du soufre.

EXPLOSIFS

Nouvelles recherches sur les nitrates de cellulose.

Par **MM. A. Luck** et **C. F. Cross.**

(*The journal of the Society of chemical Industry*, 31 juin 1900.)

Parmi les éthers de la cellulose, on trouve trois groupes présentant entre eux des différences bien marquées, ce sont les nitrates, les acétates et les benzoates ; on les a étudiés séparément. Le présent travail est limité au premier groupe d'éthers, considérés surtout au point de vue de leurs applications industrielles et à l'étude des nitrates amorphes obtenus à partir de la cellulose régénérée de ses solutions (viscose) ; il a été entrepris surtout dans le but de déterminer les causes d'instabilité. On trouva qu'en passant par le cycle d'opérations suivantes : *a*) traitement par un alcali, *b*) réaction avec le sulfure de carbone, *c*) dissolution du produit obtenu et précipitation sous forme amorphe et insoluble, la constitution de la molécule de cellulose n'est pas modifiée, au moins en ce qui concerne la réaction avec l'acide nitrique dans les conditions ordinaires de formation des éthers nitriques. Nous citerons une expérience qui montre l'identité de la cellulose régénérée et du coton fibreux original au moins au point de vue de l'éthérification.

L'échantillon de coton (A) sur lequel nous avons opéré était une ouate purifiée de qualité supérieure, l'extrait éthéré était inférieur à 0,2 °/₀. La cellulose amorphe (B) avait été préparée à partir de l'échantillon A en effectuant les opérations indiquées ci-dessus et en traitant le résidu d'une façon spéciale afin d'éliminer les composés organiques du soufre.

Les deux échantillons furent traités séparément, durant 24 heures, par un mélange acide, contenant pour 100 parties, 24 p. $HAzO^3$, 60 p. H^2SO^4 et 6 p. H^2O, la proportion de cellulose et d'acide était dans le rapport de 1 à 60. Les produits obtenus furent ensuite purifiés de toute trace d'acide. Ensuite on les sécha et on en fit l'analyse en y dosant AzO et on étudia leur solubilité dans le mélange d'alcool et d'éther. Les résultats obtenus furent les suivants :

	Azote °/₀	Solubilité dans le mélange d'alcool et d'éther °/₀
A. Nitrate fibreux	13,31	4,3
B. » amorphe	13,25	5,6

Dans la diagnose empyrique habituelle de ces produits, la question à étudier ensuite est celle de leur « stabilité ».

On peut dire que les causes d'instabilité du coton-poudre n'ont pas été établies d'une façon bien absolue. Nous estimons qu'il n'est pas juste de considérer des traces des acides ayant servi à la nitration comme étant toujours la cause d'instabilité de ce produit.

L'examen des échantillons ci-dessus, par les méthodes ordinaires, après purification et lavages abondants à l'eau froide et à l'eau chaude, donnèrent les résultats suivants :

	A	B
Essai à 80° (iodure d'amidon) . .	3′	3′
» à 135° (fumées rouges). . .	4′	4′

Les résultats obtenus sont pratiquement identiques. De plus ils montrent que, bien qu'on ait éliminé avec les plus grand soin les dernières traces des acides ayant servi à la nitration, les produits obtenus étaient très peu stables. On en conclut aussi que la purification de la cellulose, au moyen de la préparation intermédiaire de viscose, n'accroît pas la stabilité des éthers obtenus. Ce point est de quelque importance ; on pouvait croire qu'en éliminant les produits d'oxydation de la cellulose, produits qui se trouvent en faible proportion dans la fibre blanchie ordinaire, on devait augmenter cette stabilité. En effet, nous avons déjà montré que ces oxycelluloses sont attaquées d'une façon différente dans la transformation en viscose et que la régénération de la cellulose de la solution sulfocarbonique est un criterium de sa composition.

Pour poursuivre nos recherches sur les causes d'instabilité de ces produits, nous les avons soumis à des extractions à l'éther dans un appareil de Soxhlet. Au bout de 6 heures de traitement, on lavait soigneusement à l'eau chaude et on séchait à 40°. Les résultats donnés par les essais à 80° et à 135° n'en ont pas été modifiés. La même remarque s'applique à l'alcool, au benzène et aux autres agents neutres qui n'ont pas d'action dissolvante sur les nitrates.

	Proportion en volume		Température d'explosion (degrés)	Essai à 80° (minutes)	Essai à 135° (minutes)
	Acétone	Eau			
Échantillon A	20	80	137	3	4
	30	70	160	3	4
	40	60	180	7	18
	50	50	187,5	55	Pas de fumées au bout de 100
	60	40	187	45	100
	70	30	185	45	100
	80	20	—	50	100
	92	8	185	50	100
Échantillon B (poudre amorphe)	50	50	183	35	100
Échantillon C (fulmi-coton ordinaire)	—	—	185	10	41

Nous étendîmes alors nos recherches aux liquides qui dissolvent ces nitrates supérieurs, et plus spécialement à l'acétone. Il fallait néanmoins éviter qu'il y ait dissolution. Or, ayant observé qu'en mélangeant l'acétone avec de l'eau en proportions croissantes il se produit un changement graduel des propriétés physiques de la fibre, nous entreprîmes une série d'expériences avec des mélanges variés d'acétone et d'eau. On traitait cinq fois de suite avec chaque mélange une fraction de l'échantillon A, on éliminait ensuite soigneusement l'acétone et on séchait à 40°. La contexture du produit variait plus ou moins. On faisait ensuite les essais à 80° et à 135° et on déterminait la température d'explosion.

Dans ces expériences, l'échantillon A était employé à l'état de pulpe. On fit une seconde série d'essais en employant le fulmi-coton tel qu'on l'obtient après nitration du coton. Les résultats obtenus dans les deux cas furent les mêmes, ils confirment que l'action stabilisante du mélange acétonique croît en même temps que la proportion d'acétone ; l'acétone aqueuse, non seulement rend les nitrates absolument stables, mais encore elle les rend plus stables que le procédé ordinaire de purification qui consiste en des lavages prolongés à l'eau chaude. Nous reviendrons sur ce point dans la suite ; nous nous occuperons d'abord rapidement des variations de contexture que provoque le mélange. Ces variations ne commencent à être bien marquées que lorsque la teneur en acétone dépasse 80 °/₀. L'effet maximum est obtenu avec des mélanges à 90-93° volumes d'acétone et 10-7 volumes d'eau. Dans un mélange de ce genre, le fulmi-coton est attaqué instantanément, mais l'action est un peu différente de la gélatinisation qui précède la dissolution dans l'acétone pure. Le caractère fibreux disparaît et le produit prend l'aspect d'une masse dense et opaque tombant rapidement an fond du récipient. Les variations de volume du nitrate sont accompagnées d'une certaine dissolution et, en ajoutant un volume d'eau égal au volume de solution, l'éther dissous est, en grande partie, reprécipité ; en même temps, le produit non dissous devient plus résistant et plus dense. On rassemble alors le fulmi-coton sur un filtre, on chasse l'acétone par des lavages répétés à l'eau et on sèche. On obtient ainsi une poudre dense dont le grain dépend des conditions du traitement. Dans certain cas, il subsiste un peu de nitrate fibreux qu'on peut éliminer à l'aide d'un tamis à mailles serrées. En examinant ce résidu, nous avons trouvé qu'il ne contenait que 5,6 °/₀ d'azote et, comme il était insoluble dans l'acétone pure, on peut le considérer comme un nitrate inférieur ou comme un mélange de celui-ci avec un dérivé de la cellulose. Conformément à notre point de vue, la partie tamisée contenait 13,43 °/₀ d'azote, le produit original n'en renfermant que 13,31. En faisant les essais à 80° (50 minutes) et à 135° (pas de fumées rouges, au bout de 100 minutes) nous avons retrouvé les caractéristiques déjà signalées.

Il est donc prouvé qu'en réglant ainsi l'action de l'acétone, on provoque un changement de contexture en même temps qu'on augmente la stabilité de la nitrocellulose. Il restait à déterminer si cette dernière action était due, comme on pouvait le supposer, à l'élimination d'un composé ou d'un groupe de composés existant dans l'éther primitif, composé devant être regardé comme la cause déterminante de l'instabilité du produit. Signalons d'abord qu'en opérant le traitement avec le mélange d'acétone et d'eau, en diluant ensuite avec de l'eau lorsque l'action est terminée et finalement en lavant sur un filtre le produit obtenu, il perd 3 à 4 °/₀ de son poids. Cette perte est due aux produits dissous dans de l'acétone fortement aqueuse. De fait, le filtratum est opalescent, cela est dû à la présence de nitrate sous forme colloïdale (hydratée). En distillant l'acétone, il se forme un précipité, ce sont des nitrates de composition variable, contenant 9 à 12 °/₀ d'azote. En continuant l'ébullition, la formation du précipité dure encore quelque temps, si l'on filtre ensuite, le filtratum est transparent. C'est dans ce liquide clair qu'on pensa pouvoir trouver le composé qui rendait le fulmi-coton instable. Néanmoins, la quantité en est si faible, que nous ne pûmes l'obtenir et l'examiner qu'en évaporant le liquide à sec. Nous établîmes d'abord, par un certain nombre de caractères négatifs, que ce n'était ni un dérivé hydrocarbonisé direct, ni un composé aromatique. D'autre part, nous arrivâmes aux résultats suivants : Tandis que la solution acétonique aqueuse présentait au début une réaction neutre, le résidu sec était acide. Il contenait de l'acide nitrique combiné, fondait au-dessous de 200° en donnant des vapeurs acides et brûlait ensuite avec une flamme fuligineuse. En ajoutant de l'acétate de plomb à la solution limpide initiale, il se produisait nettement un précipité. Nous avons isolé et caractérisé par l'analyse les composés plombiques obtenus de diverses manières. La composition en est variable suivant le caractère de la solution où ils se forment. C'est ainsi que, dans les solutions opalescentes ou laiteuses dans lesquelles l'acétone maintient en solution ou en demi-dissolution une forte proportion de nitrate,

l'acétate de plomb produit une coagulation très nette. Le précipité séché contenait 16,20 % de PbO et 11-9 % d'azote. Il est certain que des nitrates de celluloses sont mélangés dans ces précipités aux sels de plomb des composés acides dont nous avons parlé. Quand on prépare ces sels sans faire intervenir les nitro-celluloses, c'est-à-dire en solution limpide, ils contiennent 60-63 % de PbO et 3,5 % d'azote.

Pour confirmer les conclusions de ces expériences, c'est-à-dire que les nitro-celluloses, qui n'ont pas de tendance à se combiner à l'oxyde de plomb, sont mélangées avec des produits acides accessoires de l'éthérification combinés avec cet oxyde, on fit réagir l'acétate de plomb en présence d'un mélange à 90 % d'acétone et 10 % d'eau. On ajoutait ensuite de l'eau, recueillait sur un filtre et lavait à l'acide acétique dilué, puis à l'eau. Diverses déterminations de la quantité d'oxyde de plomb ainsi fixée ont fourni des nombres variant entre 2 et 2,5 %. Ces produits sont parfaitement stables. Cette action stabilisante particulière semble donc être due à la combinaison de certains composés acides, existant dans le fulmicoton ordinaire, avec un oxyde métallique. Pour confirmer cette conclusion, nous avons traité différentes fractions d'un fulmicoton type par nombre de sels métalliques, et cela dans des conditions très variables. Les résultats de ces recherches furent :

1° Que l'action en question est plus particulièrement nette avec les sels de plomb et de zinc ; 2° que la méthode de traitement la plus simple est celle qui consiste à faire bouillir la nitro-cellulose avec une solution aqueuse diluée de sels de ces métaux, de préférence avec les acétates.

Nous donnerons comme exemple les résultats suivants, obtenus en faisant bouillir du coton-poudre ordinaire (échantillon C) avec des solutions à 1 % d'acétate de plomb et de zinc. Après une 1 heure d'ébullition, on lavait le nitrate pour le purifier des sels métalliques, on séchait et faisait les essais.

	Essai à 80°	Essai à 134°
Échantillon original C	10	41
Le même traité à l'acétate de plomb	67	45
» » » de zinc	91	45

Pour terminer, nous passerons rapidement en revue les points les plus importants de cette étude.

Causes de l'instabilité du fulmicoton. — Les résultats de nos expériences, en ce qui concerne l'instabilité des nitrocelluloses, peuvent se résumer comme il suit :

1° Traces des acides ayant servi à effectuer la nitration. Ces acides ne peuvent exister dans les produits finaux que si la préparation est défectueuse. C'est indubitablement une cause d'instabilité ; on les reconnaît facilement en faisant l'essai à 80°, moins facilement à 135° ;

2° Il existe d'autres composés, en connexion plus intime avec la nitro-cellulose, qui sont une autre cause d'instabilité et qu'on ne peut chasser par les lavages les plus minutieux à l'eau froide ou à l'eau chaude, ni par digestion avec une solution alcaline diluée, comme une solution de carbonate de soude, ni par extraction à l'éther, à l'alcool, au benzène, etc. Néanmoins, ces composés sont solubles dans les solvants des celluloses fortement nitrées, acétone, éther acétique, pyridine, etc., même si ces liquides sont dilués avec de l'eau ou un autre liquide indifférent au point de n'avoir plus, ou presque plus d'action sur la nitrocellulose elle-même. Les solutions qui renferment ces matières instables sont neutres mais elles deviennent acides si on les évapore à chaud. (Cela expliquerait peut-être la présence d'acide lorsqu'on purifie le coton-poudre en le faisant bouillir longtemps avec de l'eau, sans ajouter d'agent neutralisant) ;

3° Ces substances sont des produits accessoires de l'éthérification. Ce sont des produits acides, contenant un groupe nitrosyle, mais mal définis du reste. Ils se combinent avec les oxydes de zinc et de plomb en donnant des composés insolubles. Ils sont précipités de leur solution dans l'acétone diluée quand on y ajoute des sels solubles de ces métaux ;

4° On peut rendre stable la nitrocellulose en éliminant ces composés ou en les combinant, dans la masse même du produit, avec de l'oxyde de plomb ou de zinc ;

5° La nitro-cellulose, même très pure, se décompose avec formation de substances acides instables quand on la fait bouillir longtemps avec de l'eau. Cette action est surtout marquée à haute température.

Fulmicoton non fibreux ou dense et amorphe. — On peut le préparer industriellement : 1° en nitrant la cellulose amorphe obtenue à partir de sa solution sulfocarbonique (viscose). Dans ces conditions, la réaction s'effectue absolument comme avec la cellulose ordinaire, le produit obtenu a, dans les deux cas, la même composition et les mêmes propriétés, y compris l'instabilité ;

2° En traitant le fulmicoton fibreux avec un de ses solvants, dilué avec un liquide indifférent, l'eau de préférence. Il se produit une modification de la structure fibreuse absolument différente de la gélatinisation qui précède la dissolution dans le solvant pur. Cette modification varie avec la proportion du liquide indifférent — industriellement, le liquide le plus propre à cet usage est de l'acétone additionnée de 10 % en volume d'eau.

Les applications industrielles de ces résultats sont protégées par les brevets anglais n°s 5286, 18868 de 18223, de 1898 (voir aussi *Journal of the Soc. chem. Ind.*, 1809, p. 400 et 787).

Le fulmicoton amorphe préparé d'après ces procédés est absolument différent du fulmicoton fibreux ordinaire et de celui qu'on prépare en précipitant le fulmicoton de ses solutions par addition d'un liquide quelconque [1]. Par le procédé décrit, on obtient à bas prix la nitro-cellulose sous forme d'une poudre très fine, blanche, amorphe, très pure, très stable et ne contenant pas d'impuretés mélangées

(1) On observe aisément que ces produits fondent constamment à 5° ou 10° au-dessous de la température à laquelle ils font explosion.

mécaniquement. L'élimination de ces impuretés et des composés colorés contenus dans la fibre rend ces produits utilisables dans les fabriques de celluloïde, soie artificielle, etc. ; la forte densité de l'explosif lui donne un avantage considérable sur le coton-poudre ordinaire pour la fabrication des obus, des torpilles et dans les fabriques de poudre gélatinisée. On peut facilement le comprimer en masses dures et l'on fait actuellement des essais pour préparer, en le mélangeant à d'autres substances, un explosif militaire qu'on puisse fabriquer par les procédés et avec les machines employés pour la poudre noire.

Fabrication de poudre de chasse. — Le fait qu'on peut détruire complètement ou partiellement la structure fibreuse du fulmi-coton ordinaire et d'autres nitrates de cellulose, en les traitant par de l'acétone diluée, constitue un procédé de valeur pour fabriquer une poudre de chasse à base de nitrocellulose à un degré quelconque de nitration. Voici la description de ce procédé.

On prépare du fulmi-coton en grains d'après le procédé ordinaire, à partir du coton-poudre commercial ou d'un autre nitrate de cellulose. On traite ensuite par l'acétone diluée au degré voulu, suivant la dureté et les dimensions des grains qu'on veut obtenir ; suivant le degré de dilution, on obtient de la poudre en grains plus ou moins menus (*Journ. of the Soc. chem. Ind.*, 1899, 787).

Nous employons 5 litres de liquide par kilogramme de coton-poudre, de façon que, par agitation, on puisse maintenir les grains en suspension. On jette le fulmi-coton dans le liquide préalablement chauffé à l'ébullition, puis on agite le tout. Par ce traitement, les grains prennent une apparence plus ou moins gélatineuse, suivant la dilution de l'acétone, mais ils ne tendent pas à se coller les uns aux autres. Chaque grain est modifié *dans sa masse* et ils le sont tous *également*. Au bout de quelques minutes, on ajoute de l'eau et la poudre durcit rapidement. On chasse ensuite l'acétone et autres impuretés en lavant à l'eau, puis on sèche. L'opération se fait dans un récipient susceptible d'être chauffé, muni d'un appareil d'agitation et d'un robinet pour évacuer le solvant volatil. Le fulmi-coton se sépare facilement de l'acétone qu'on récupère par distillation.

Nitrocellulose stabilisée. — L'importance principale de ce procédé est d'éliminer ou de rendre sans action les traces de composés instables qui subsistent dans la nitrocellulose, après les opérations ordinaires de lavage. Ce point est d'une grande valeur pour les fabriques d'explosifs gélatinés ou à base de nitroglycérine et de nitrocellulose. De semblables mélanges peuvent facilement se décomposer si le coton-poudre n'est pas d'une stabilité exceptionnelle.

Recherches sur la détermination de la stabilité de la nitrocellulose

Par **M. W. Will**

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, 1902, p. 743)

I. — Méthodes d'essai de stabilité de la nitrocellulose

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été effectuées à la section physico-chimique de la station centrale de recherches technico-chimiques, qui s'occupe d'élucider la nature des produits de nitration de la cellulose. Plus les emplois de la nitrocellulose comme base des divers explosifs s'étendent, plus il est important de connaître à fond la nature de ces combinaisons. Et, bien qu'on ait beaucoup écrit sur ce sujet, la constitution de la cellulose elle-même reste encore obscure.

On sait que, suivant la composition des acides employés pour la nitration, il se forme diverses combinaisons éthérées qui se distinguent les unes des autres par leur teneur en azote, leur solubilité, etc., et qui forment le plus souvent des mélanges difficiles à séparer.

La question de la fabrication et de l'essai de nitrocellulose parfaitement stable et susceptible d'être conservée telle, présente toujours un intérêt spécial ; intérêt réveillé à maintes reprises de nos jours par des explosions dans les magasins à poudre, accidents sur la cause desquels on ne possède, en général que des données insuffisantes (1).

Après une expérience de plusieurs années, on peut, sans aucun doute, conclure qu'il est possible de préparer des nitrocelluloses stables, susceptibles de se conserver longtemps sans altération. Nous avons eu l'occasion d'examiner des poudres qui dataient de plus d'un quart de siècle. Bien qu'on n'en sut pas plus qu'aujourd'hui, à l'époque de leur préparation, sur les procédés de purification des nitrates de cellulose, elles s'étaient si bien conservées que l'examen le plus attentif ne permit pas d'émettre le moindre doute sur leur parfait état de conservation.

Les expériences de F. Abel, en 1867, montraient déjà que, par le procédé de von Lenk, on peut préparer des poudres d'une grande stabilité. Il est vrai que les recherches de Pelouze et Maurey, effectuées à peu près à la même époque, sur des substances traitées aussi par la méthode de von Lenk, donnèrent de beaucoup moins bons résultats.

On sait aujourd'hui que ce procédé, même avec les modifications qu'y a apportées Abel, ne suffit pas

---

(1) C'est ce qui s'est produit pour la formidable explosion de Toulon (5 mars 1899).

(2) *Untersuchung über die Schiessbaumwolle.* Tr. Roy. Soc. 1866, 269-308 ; v. aussi Guttmann, *Industrie der Explosivstoffe*, 1895, p. 649.

pour toutes les nitrocelluloses. En particulier, ce n'est pas par ce procédé qu'on obtient le plus haut degré de stabilité des nitrocelluloses obtenues avec les acides très concentrés. Bien plus, l'histoire de la fabrication du fulmi-coton nous montre que même en employant les méthodes les plus récentes et les plus perfectionnées, on n'est pas toujours sûr d'avoir atteint le but cherché, on ne sait pas déterminer si et à quel point le produit obtenu est stable.

Jusqu'à ces dernières années, des techniciens on pu considérer comme insuffisantes, au point de vue de leur stabilité, des nitrocelluloses qui, par la suite se sont parfaitement comportées. Et le cas inverse s'est souvent aussi présenté, comme le prouvent les analyses faites sur des produits depuis quelques temps en magasin.

De ces faits résulte la question : Est-il possible, avec les moyens actuels de déterminer si un fulmi-coton donné peut être conservé, dans des conditions normales, pendant plusieurs années, ou non ?

En décrivant les méthodes d'essai actuellement employées nous montrerons que ces méthodes ne sont pas suffisantes en ce qui concerne la stabilité Cette description prouvera la nécessité d'établir un procédé sur et commode. Les recherches entreprises dans ce but font l'objet de ce mémoire.

Les procédés actuellement usités pour essayer la stabilité de la nitrocellulose ont ceci de commun qu'on chauffe toujours la substance à étudier à une température supérieure à la normale et qu'on étudie, directement ou à l'aide de papiers réactifs, les phénomènes qui accompagnent le dégagement des gaz nitreux. Les méthodes diffèrent uniquement par le mode de faire.

Parmi les plus anciens procédés, celui d'Abel prend comme base le temps qui s'écoule entre le moment où l'on place la substance dans un bain-marie (chauffé autrefois à 65°,5, maintenant beaucoup plus haut) et le moment où une papier imprégné d'iodure de potassium qui y est joint commence à se colorer en brun [1].

Guttmann a cherché à rendre cette épreuve plus commode en substituant au papier à l'iodure un papier imprégné d'une solution de diphénylamine.

Surtout en Allemagne on remplace volontiers le papier à l'iodure de potassium par du papier à l'iodure de zinc. On élève aussi la température du bain à 80° ; la méthode est ainsi plus sensible.

En admettant que la coloration du papier réactif provienne des combinaisons oxygénées de l'azote qui se séparent, cet essai ne nous renseigne que sur le moment où, dans des conditions déterminées, la décomposition de la nitrocellulose commence. Il ne nous indique nullement comment cette décomposition se continue. Or ce point a une importance toute spéciale. Une nitrocellulose peut renfermer à l'état de mélange une combinaison se décomposant facilement mais telle, soit à cause de sa proportion, soit à cause de ses propriétés, qu'elle ne puisse provoquer la décomposition de la portion principale de l'explosif considéré. Inversement une nitrocellulose peut renfermer une combinaison plus stable que la précédente mais susceptible d'avoir une influence très nuisible sur toute la masse du fulmi-coton.

Guidé par ces considérations, Hess [2] s'est efforcé non seulement de déceler la séparation des composés nitreux à l'aide de l'iodure de potassium, mais encore d'en étudier, pendant un temps suffisant, le dégagement plus ou moins rapide. Il dirigeait un courant d'air pur et sec sur la nitro-cellulose chauffée à 70° et le faisait ensuite barbotter dans une solution diluée d'iodure de potassium additionné d'amidon. Hess définissait cinq stades. Le premier part de l'instant où l'on observe la première coloration brune autour de l'orifice d'arrivée d'air. Le second, du moment où l'anneau coloré s'est formé et est devenu nettement visible. Le troisième, du moment où la coloration se propage à tout le liquide. Le quatrième quand le liquide cesse d'être transparent sous une épaisseur d'environ cinq centimètres. Le cinquième au moment de l'inflammation ou de l'explosion de la substance.

Hoitsema mesure la stabilité en chauffant le fulmi-coton durant un quart d'heure à température constante. Il fait ensuite passer un courant d'acide carbonique sec. Un bouchon de laine de verre imbibé d'acide sulfurique additionné de diphénylamine se colore en bleu dès que la première trace de gaz nitré se forme. En répétant l'opération de 10° en 10° à des températures de plus en plus basses. On arrive à celle à laquelle la réaction cesse.

L'inconvénient [3] qu'il y a à utiliser des réactions aussi sensibles, c'est qu'elles décèlent déjà une décomposition qui peut être sans aucune importance pour la stabilité de la nitrocellulose et que, d'un autre côté, elles peuvent être masquées par de très faibles additions de certaines substances à la poudre. Ces procédés deviennent ainsi complètement inutilisables et conduisent à l'adoption de méthodes plus grossières de détermination de la décomposition progressive de la nitrocellulose.

Une méthode proposée par Vieille consiste à chauffer en tube fermé, à 110°, la nitrocellulose en contact avec un papier de tournesol bleu. On observe, d'après un procédé spécial, les stries violettes, bleu-rouge, roses et finalement rouges qui se forment sur le papier.

« L'essai de stabilité à 135° » consiste à chauffer la cellulose à 135° dans un tube fermé où l'on fait le vide. Le temps au bout duquel les premières vapeurs apparaissent et la rapidité avec laquelle elles s'épaississent servent de base à la détermination.

Simon Thomas [4] a préconisé une méthode analogue. On chauffe des échantillons de la cellulose à essayer dans des éprouvettes placées dans un récipient de verre. On se sert d'un bain d'huile maintenu à température constante aux environs de 100°. On chauffe ainsi 8 heures par jour en laissant continuellement le récipient dans le bain et l'on note les temps où les vapeurs brun-rouge se produisent.

---

(1) *Die chem. Stabilität von Nitrokörper-Explosivstoffen.* Conférence faite à la *Soc. of. Chem. Ind.* le 5 avril 1897 ; *Dingler's Polyt. Journ*, **304**, 37.

(2) *Über die Stabilität von Schiesswolle und rauchschwaschen Pulver; Zeits. ang. Ch.* 1899, 705.

(3) *Prüfungsmethoden chemisch-technischer und sprengtechnischer Natur fur die verschiedene Kategorieen der Explosivstoffe*, von Julius Zigall. Conférence faite au IIIe Congrès de Chimie appliquée à Vienne en 1898 ; *Chemiker-Zeitung*, 1898, 849.

(4) *Zeits. f. ang. Ch.*, 1898-1027.

A côté de ce genre d'essais il faut signaler les méthodes « par explosion ». On ne maintient pas la température constante mais on l'élève progressivement à partir de 100° jusqu'à ce que le fulmi-coton explose.

Toutes ces méthodes sont soumises, on le sait depuis longtemps, à une série d'influences parmi lesquelles il faut citer l'individualité de l'observateur. Il y a des additions faites à l'explosif qui modifient les réactions, tel est le mercure pour l'essai par combinaison avec l'iode libre. Elles ne permettent, en outre, pas de juger de la teneur du fulmi-coton en substances instables. En ce qui concerne la fabrication, les indications qu'elles fournissent ne sont pas suffisantes pour qu'on puisse juger si un produit donné a été amélioré par tel ou tel procédé de purification. Ajoutons encore qu'on ne sait nullement jusqu'à quel point les indications sur la stabilité obtenues entre 65° et 135° sont valables pour la température ordinaire. Bien qu'on puisse admettre que les décompositions observées à hautes températures se poursuivent parallèlement et seulement plus lentement à la température ordinaire, ce point n'est pas encore prouvé (1).

Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'existe malheureusement aucun autre moyen certain de s'assurer de la conservabilité de la nitrocellulose que de la garder durant des années et de voir si elle se décompose ou se modifie. Or, il est évident que, dans la plupart des cas, on ne peut attendre une aussi longue échéance.

Pour toutes ces raisons, il était désirable d'établir de nouvelles méthodes d'essai qui, si elles devaient être employées à haute température, fournissent des indications intimement liées avec la façon dont la nitrocellulose se comporte aux températures moyennes. Il fallait examiner si la stabilité de la nitrocellulose, qu'on ne peut qualifier qu'après une mise en observation de 25 ans peut-être, correspond à la façon dont elle se comporte à des températures plus hautes ; soumettre ainsi une substance dont on connut exactement le mode d'être à des conditions systématiquement choisies et suivre quantitativement les réactions ainsi suscitées.

On a reconnu que toutes les méthodes actuelles ont ce défaut qu'il leur manque une base quantitative. Même les procédés où l'on a fait un pas de ce côté, ne présentent pas la sécurité suffisante pour la détermination certaine du point qui nous occupe.

II. — Méthode quantitative d'essai. Ses résultats

La nouvelle méthode à chercher devait remplir les conditions suivantes :

1) Ses résultats devaient concorder avec la formation de la nitrocellulose, depuis le coton et l'agent nitrant jusqu'au produit livrable.

2) Les résultats obtenus à diverses températures devaient présenter entre eux un lien quelconque.

Après avoir étudié plusieurs modes de décomposition quantitative de la nitrocellulose et avoir examiné les relations existant entre la quantité d'azote et la stabilité du produit, on s'arrêta au procédé suivant :

Comme agent de décomposition on n'emploie qu'une température suffisamment élevée : On part de la supposition que les cas de décomposition qui se produisent proviennent, en général d'une élévation locale de température qui provoque la destruction des nitrocelluloses peu stables. Pour atteindre le but cherché, il était donc avantageux de pouvoir conduire la réaction et régler sa vitesse ou la maintenir entre des limites données par l'emploi de températures convenables.

La nitrocellulose à essayer est séchée puis portée à une température déterminée à laquelle elle doit se décomposer lentement. Nous avons choisi la température de 135°. L'expérience a montré qu'il faut chauffer pendant 4 heures à cette température pour obtenir le but cherché. A ce moment une fraction seulement est chassée. Nous avons essayé 120°, 130°, 135°, mais cette dernière paraît la plus convenable. Les produits azotés volatils de la décomposition sont entraînés, au fur et à mesure de leur production, par un courant d'acide carbonique sur du cuivre chauffé au rouge ; ils sont ainsi réduits et l'azote formé est recueilli dans une éprouvette divisée. On opère sur 2,5 gr. de nitrocellulose sèche. On la place dans un tube large de 15 millimètres et long de 10 centimètres et on l'y comprime de façon qu'elle occupe une hauteur de 5 centimètres. Avant de commencer l'expérience, on chasse l'air de l'appareil par un lent courant d'acide carbonique pur et sec. Celui-ci traverse un serpentin de verre entourant le tube et soudé à sa suite, serpentin qui sert à égaliser les températures, il passe ensuite de bas en haut dans la nitrocellulose et est finalement absorbé dans une solution concentrée de soude. Une fois l'air chassé on plonge l'appareil dans un bain d'huile qui est chauffé à une température déterminée, on règle convenablement le courant d'acide carbonique et on maintient constante la température du bain d'huile en y plaçant un agitateur approprié. Pour éviter l'effet des explosions qui se produisent parfois, la partie chauffée de l'appareil est enfermée dans une cage en tôle et en verre épais. On a remarqué qu'il était très important que les produits acides de décomposition ne pussent se condenser en aucun point de l'appareil, aussi est-il bon de sceller les tubes de verre partout où cela est nécessaire ; le tube est fermé par un bouchon rodé portant un tube de dégagement latéral.

Il était important, à côté de la méthode d'analyse, de composer un matériel sur lequel on put l'expérimenter. Les propriétés des produits à essayer devaient être telles — indépendamment de leur valeur technique — qu'on put observer dans quelle mesure les variations dans la nature de la nitrocellulose influent sur la façon dont elle se comporte aux températures élevées.

Comme, d'après ce que l'on sait actuellement, les propriétés de la nitrocellulose, solubilité, teneur en

(1) Guttman admet que la relation entre la durée de décomposition et la température a la forme d'une progression géométrique.

azote, etc., dépendent surtout de la composition des agents nitrants, et que d'autre part, ceux-ci sont caractérisés par leur teneur en eau et par le rapport des proportions d'acide nitrique ($HAzO^3$) et d'acide sulfurique (H^2SO^4) [1], il semble logique de se guider, pour le choix des nitrocelluloses à étudier, principalement par ces facteurs. Pour opérer systématiquent, nous avons choisi, pour la nitration, les acides suivants :

$$4\frac{1}{1};\quad 4\frac{3}{1};\quad 9\frac{1}{1};\quad 9\frac{3}{1};\quad 14\frac{1}{1};\quad 14\frac{3}{1};\quad 19\frac{1}{1};\quad 19\frac{3}{1}.$$

Voici l'explication de ces formules :

Les acides employés pour la nitration de la cellulose renferment H^2SO^4, $HAzO^3$ et une quantité de H^2O déterminée par la concentration de l'acide nitrique [2]. Soit 4 % la teneur en eau de cet acide, et soit 3/1 le rapport des poids de H^2SO^4 et de $HAzO^3$ employés, la composition de l'acide nitrant est représentée par la formule $4\frac{3}{1}$. La composition en % de cet acide sera donc

H^2SO^4	72 %
$HAzO^3$	24 »
H^2O	4 »
Total.	100 %

Les autres formules se lisent de même.

Les nitrocelluloses obtenues au moyen des 8 acides sus mentionnés furent, d'après un programme soigneusement élaboré, systématiquement lavées, bouillies, traitées par des réactifs, etc., et chacun des produits obtenus dans ces divers stades soumis à la méthode analytique adoptée.

Comme matière première, on employa un coton satisfaisant aux conditions ordinairement posées pour la fabrication des poudres. Exceptionnellement et pour étudier aussi l'influence du produit initial, on se servit de cellulose qui n'avait pas été purifiée chimiquement. Au début de ces recherches on ne pouvait encore savoir si le traitement chimique préliminaire du coton avait une influence quelconque sur la quantité d'azote qui se forme lorsqu'on chauffe le produit nitré. C'est pour cela que toutes les nitrations ont été effectuées sur un coton aussi régulier que possible afin que les résultats analytiques obtenus sur les nitrocelluloses fussent au moins comparables entre eux. Les résultats relatifs à l'influence de la nature même du coton font l'objet d'un autre mémoire.

On nitrait à la centrifuge, à 15°-20°, durant 1 heure avec un rapport d'acide de 1 : 50. Toutes les 10 minutes on travaillait la masse pour éviter les élévations locales de température. On laissait ensuite écouler l'acide et on exprimait le coton à la centrifuge (centrifuge de Selwig et Lange tournant à 1600-1700 tours ; la force centrifuge à la périphérie correspondait ainsi à celle d'une centrifuge de 850 millimètres de diamètre marchant à 1000 tours). On lavait, dans un récipient approprié avec 100 fois son poids d'eau froide qu'on renouvelait durant 8 jours. Le produit lavé était alors coupé en fibres de 2 millimètres de long environ, lavé durant 8 jours encore puis essoré.

Le produit obtenu ainsi formait le point de départ des divers stades de purification. S'il s'agissait, par exemple, d'obtenir une nitrocellulose lavée à l'ébullition, on le plaçait dans une chaudière émaillée et l'on faisait bouillir avec de l'eau distillée additionnée, des 10 % de la nitrocellulose employée, de carbonate de chaux fraîchement précipité. On ne renouvelait pas l'eau mais on remplaçait celle qui s'évaporait. On séparait le liquide brun, on reprenait à l'eau distillée pendant 48 heures, à froid, le produit nitré, jusqu'à disparition de la réaction du carbonate de chaux, on essorait et séchait à 40° sur du papier à filtrer.

On étudiait les propriétés de toutes les nitrocelluloses préparées, leur teneur en azote, leur solubilité dans l'alcool, etc. On soumettait en outre les échantillons aux essais ordinaires de stabilité. En étudiant ensuite la séparation de l'azote par la méthode que nous avons décrite, on obtenait un grand nombre de données, desquelles on pouvait déduire des conclusions sur la résistance des diverses nitrocelluloses.

On reconnut qu'au point de vue de la stabilité à 135°, ce sont, outre les propriétés du coton, la composition des acides nitrants et les procédés de purification qui sont importants. On a donc, tout d'abord, étudié ces facteurs.

On savait déjà qu'il existe certaines relations entre le degré de pureté des nitrocelluloses et leur stabilité à température élevée. Les recherches de M. Brunschwig [3], effectuées au moyen des anciennes méthodes, à 135°, sur des celluloses systématiquement nitrées et purifiées, montrent que le temps au bout duquel se dégagent les premières vapeurs nitreuses est fonction de la composition chimique de l'agent nitrant.

Nos recherches quantitatives confirment ce point. On reconnaît nettement les relations suivantes :

1) Toutes choses égales d'ailleurs et à proportions constantes d'acides sulfurique et nitrique, la rapi-

(1) Communication verbale.

(2) On peut déduire les propriétés des nitrocelluloses de leur « caractéristique μ » qu'on obtient en exprimant en rapports moléculaires la composition de l'agent nitrant. De la somme des molécules d'acides on soustrait les molécules d'eau, ce qui donne μ. *Mém. des poudres et salpêtres*, T. 10.

(3) On néglige les impuretés des acides, oxydes d'azote et matières minérales.

dité avec laquelle l'azote se sépare décroit lorsque la teneur en eau de l'agent nitrant augmente (1). C'est ainsi que lavées à froid, la cellulose $4 \frac{1}{1}$ explose au bout de quelques minutes, tandis que la cellulose $19 \frac{1}{1}$ possède un degré de stabilité considérable.

2) Toutes choses égales d'ailleurs et à teneur en eau de l'agent nitrant constante, la rapidité avec laquelle l'azote se sépare est fonction du rapport des teneurs de l'agent nitrant en acide sulfurique et en acide nitrique. En augmentant la teneur en H^2SO^4 on fait décroître la stabilité. Ce facteur est néanmoins beaucoup moins influent que le précédent.

Il ressort de nos expériences sur les nitrocelluloses incomplètement purifiées (simplement lavées à l'eau froide) que la vitesse avec laquelle l'azote se sépare, à température égale, varie beaucoup pour les nitrocelluloses préparées avec des agents nitrants différents. Cette variation est beaucoup plus intense que ne pourraient le faire supposer les propriétés des produits, en particulier leur teneur en azote.

Pour expliquer les différentes façons dont se comportent les diverses nitrocelluloses, on peut se représenter qu'il se forme des composés nitrés accessoires, autres que les nitrates de cellulose, lors de la nitration. Les propriétés et la proportion de ces composés doivent varier avec la composition de l'agent nitrant. En fait, on sait qu'il se forme ces produits lorsqu'on traite la glycérine, la cellulose, etc., par l'acide nitrique (2).

Mais tandis qu'on peut éliminer ces impuretés dans la fabrication de la nitroglycérine, par exemple, par des lavages prolongés à l'eau froide, il n'en est plus de même pour la nitrocellulose. Il est probable que, dans ce cas, les produits secondaires sont insolubles dans l'eau chaude comme dans l'eau froide. Ce n'est que par un traitement convenable, par exemple en prolongeant l'influence destructive d'une température un peu élevée, qu'on les solubilise. Ils peuvent être alors éliminés, ainsi que les dernières traces d'acide par lavage à l'eau froide.

3) Lorsqu'on étudie des nitrocelluloses qu'on a fait bouillir avec de l'eau additionnée de carbonate de chaux, on reconnaît qu'à 135°, la séparation de l'azote est d'autant plus lente que l'ébullition a été plus longtemps prolongée. La différence est naturellement plus marquée lorsque l'agent nitrant renferme moins d'eau.

4) Cette influence de la durée de l'ébullition tend vers une limite à partir de laquelle on n'augmente plus la stabilité du produit en continuant l'ébullition. Cette limite est d'autant plus vite atteinte que la teneur en eau de l'acide nitrant est plus considérable et que la proportion d'acide sulfurique y est plus faible par rapport à celle d'acide nitrique.

5) On s'est aussi occupé de la question de savoir si l'état de division de la nitrocellulose pendant le lavage avait une influence. Or, on a remarqué que la vitesse de séparation de l'azote à 135° était la même, que la cellulose ait été bouillie telle qu'elle ou après avoir été hachée. Ce fait est contraire à l'opinion générale d'après laquelle on ne peut obtenir une nitrocellulose stable si l'on ne l'a hachée.

Nous avons encore étudié nombre d'autres méthodes de purification ainsi que l'effet de diverses additions usuellement faites au fulmi-coton. Signalons simplement que la présence de faibles quantités de chlorure ou de sels de mercure est sans influence sur les résultats obtenus par notre méthode. Les différences des chiffres obtenus pour les nitrocelluloses avec ou sans sublimé sont insignifiantes. Notre méthode permet donc aussi d'établir la stabilité des nitrocelluloses mercurielles.

III. — Relations entre les résultats fournis par l'essai quantitatif et les propriétés de la nitrocellulose

Nous avons étudié s'il existait des relations entre la séparation d'azote produite par l'influence d'une température de 135° et la teneur de la nitrocellulose en azote, sa solubilité dans l'alcool, la viscosité des solutions obtenues, etc. Nous n'avons pu établir de relations directes. Comme nous l'avons vu, on peut amener au même degré de stabilité des celluloses à des degrés de nitration très différents et, par conséquent, à teneurs en azote très variables (3). Mais le cas inverse est vrai aussi. Des nitrocelluloses qu'on a fait bouillir pendant des temps différents (0 à 100 heures) se comportent de façons très différentes à 135°. Néanmoins l'analyse indique qu'elles contiennent à très peu près la même quantité d'azote $\left(13{,}15\ \%_0 — 13{,}02\ \%_0 \text{ pour un acide } 9 \frac{3}{1}\right)$.

De même la solubilité dans un mélange d'éther et d'alcool (2 : 1) est indépendante de la rapidité de séparation de l'azote.

La solubilité dans l'alcool éthylique ne confirme pas l'hypothèse que ce sont des nitrates inférieurs qui ont une influence néfaste sur la stabilité. On a émis l'opinion que tous les composants de la nitrocellulose solubles dans l'alcool, et parmi ceux-ci il faut citer certains nitrates inférieurs, sont instables (4). Plus le produit serait riche en combinaisons solubles plus il devrait se décomposer facilement. Nos recherches ne montrent une différence qu'au point de vue du degré de stabilité des seules combinaisons azotées solubles dans l'alcool. Les nitrates de cellulose préparés avec des acides dilués, pauvres en azote et solubles dans l'alcool sont très faciles à obtenir à l'état stable.

Les recherches sur la viscosité des solutions n'indiquent pas non plus qu'elle soit en relation avec la stabilité. En éliminant d'une nitrocellulose les produits facilement décomposables, on modifie évidem-

(1) Les résultats expérimentaux sont, dans le mémoire original représentés par des courbes figuratives occupant une espace si considérable que nous n'avons pu les reproduire ici.

(2) Will et Lenz, *D. Ch. Ges.*, **31**, 68. Berthelot, C. R., **131**, 521.

(3) Il faudrait encore étudier plus à fond si l'état-limite des diverses nitrocelluloses est le même ou si, comme cela semble être le cas, la quantité d'azote séparée par unité de temps est proportionnelle à la teneur en azote.

(4) Vieille, (*Mém. poudres et salp.*, II, 224) semble avoir contribué à propager cette opinion.

ment la viscosité de sa solution. C'est ce qui a pu faire croire qu'il existe des relations de ce genre, mais nous n'avons pu les démontrer.

La comparaison de notre méthode quantitative avec les procédés usuels présentait un intérêt spécial. On pouvait ainsi se rendre compte si ces procédés donnaient réellement une mesure quelconque de la stabilité des produits.

Nous avons employé, suivant les indications courantes, la méthode à l'iodure de zinc. D'après nos essais, cette méthode permet, d'une façon générale de suivre l'état d'une nitrocellulose. Dans la fabrication courante elle peut être d'un grand secours pour reconnaître l'état de purification de plus en plus avancé du produit. Au cours d'une même purification, à mesure que la séparation d'azote devient plus faible, on voit aussi la réaction colorée se produire plus tardivement.

Cependant il n'y a pas parallélisme toujours constant entre les résultats fournis par la méthode à l'iode et ceux que donne la méthode quantitative. Et l'on pouvait s'y attendre puisque le papier réactif se colore dès qu'il y a séparation d'iode du fait d'un corps étranger, mais cela sans donner d'indication sur sa nature ni sur ses relations avec le produit examiné. C'est à ce point qu'il faut attribuer certaines contradictions qu'on observe entre les deux méthodes. C'est ainsi qu'une nitrocellulose donnait la réaction avec l'iodure immédiatement ; après un simple lavage à l'eau froide, la réaction ne se produisait qu'au bout de 30 minutes. On aurait donc dû conclure qu'on avait rendu stable une cellulose instable. Il n'en était pourtant rien : la méthode quantitative montra qu'on n'avait pour ainsi dire rien gagné en stabilité à haute température. Or nous avons pu décider quel était le résultat qui correspondait à la réalité. La nitrocellulose en question s'était bien conservée pendant des années et il est certain que les produits analogues sont parfaitement stables quoique l'essai à l'iodure ne soit pas satisfaisant. Des comparaisons analogues des deux méthodes montrent que le procédé à l'iodure ne constitue pas un essai de stabilité dans le sens étendu où on l'admettait jusqu'ici. Ajoutons que ces considérations s'appliquent plus ou moins à toutes les méthodes analytiques basées sur le départ des premières traces de composés nitrés.

La méthode par explosion donne des résultats plus concordants que la méthode à l'iodure avec notre procédé quantitatif. Mais on remarque aussi des différences grossières, car les températures d'explosion de produits de stabilité très différente sont trop voisines les unes des autres et sont fortement influencées par des actions qu'il est impossible de contrôler.

Les résultats de l'essai de stabilité à 135° concordent bien avec ceux fournis par notre méthode. Les différences un peu importantes doivent être attribuées aux erreurs expérimentales ; il est difficile, surtout si l'éclairage n'est pas excellent d'observer les premières vapeurs jaunes. La méthode de Simon Thomas présente les mêmes incertitudes.

IV. — Résultats fournis a diverses températures par la méthode quantitative

Dans le second chapitre de ce mémoire, nous avons montré que les résultats fournis par notre méthode sont en relation avec le mode de fabrication de la nitrocellulose, les matières premières et le produit final. Des résultats expérimentaux, il ressort que la marche de la décomposition de la nitrocellulose par une température élevée et constante est en relation intime et numérique avec la pureté du produit. On observe en particulier que les courbes représentatives de sa décomposition en fonction du temps affectent des formes différentes selon que la nitrocellulose est plus ou moins complètement purifiée ?

Par raison de convenance nous avons choisi la température de 135° pour effectuer nos analyses. Mais il fallait pouvoir conclure de la stabilité à 135° à la température ordinaire. Pour cela il fallait qu'on put constater certaines relations entre la décomposition à 135° et la décomposition à une température inférieure, 50° par exemple. Ce n'est que dans ce cas qu'on pouvait être fondé à tirer de notre méthode analytique des conclusions sur la façon dont doit se comporter le fulmi-coton à la température ordinaire.

Or on observe que lorsque les courbes représentatives de la décomposition en fonction du temps présentent, à 135°, soit une courbure intense soit des points singuliers, elles offrent aussi les mêmes caractères à une température quelconque. Plus la température est basse, plus, à la vérité, la quantité d'azote formé par unité de temps est faible. Aussi en résulte-t-il que, toutes choses égales d'ailleurs, aux températures voisines de 60° les caractéristiques des celluloses impures (courbure intense et points singuliers des courbes représentatives) disparaissent peu à peu. Mais si l'on s'arrange de façon à produire une quantité suffisante d'azote par unité de temps — par exemple en augmentant la quantité de substance sur laquelle on fait porter l'analyse — on voit ces caractéristiques reparaitre, même à 40°.

D'autre part les nitrocelluloses pures sont caractérisées par le fait que la quantité d'azote séparée par unité de temps est constante, c'est-à-dire que la courbe représentative devient une droite. Or ce caractère reste aussi constant, soit qu'on augmente la quantité de nitrocellulose mise en œuvre, soit qu'on élève la température à laquelle se fait l'essai.

Les celluloses présentant une purification avancée mais encore incomplète ont, même aux basses températures, ce caractère commun que la quantité d'azote dégagée augmente brusquement au bout d'un certain temps.

V. — Mode de détermination d'une nitrocellulose stable

Il résulte de cette étude que nous avons indiqué un procédé certain pour déterminer si une nitrocellulose en elle-même — c'est-à-dire supposée exempte d'additions étrangères — possède la stabilité qu'on peut obtenir pour ces produits.

Quand une nitrocellulose possède cette qualité, il se dégage, lors de sa décomposition sous l'influence d'une température un peu élevée, toujours la même quantité d'azote par unité de temps. Cette nitrocellulose ne tendra pas à se décomposer brusquement si elle est chauffée progressivement et ne passera pas ainsi subitement à un état dangereux. Il est évident que, pour les essais par ce procédé, on ne peut opérer qu'à des températures telles qu'on puisse suivre avec exactitude le dégagement d'azote par unité de temps. Il est donc bon, à ce point de vue, de ne pas dépasser de beaucoup 135°. D'autre part, les températures inférieures ne sont pas non plus favorables parce que, lorsque le dégagement est lent, indépendamment d'autres inconvénients, les erreurs méthodiques deviennent trop sensibles. La teneur en air de l'acide carbonique entre, par exemple, en ligne de compte.

On a pu démontrer qu'on peut amener toute nitrocellulose à l'état caractérisé comme limite. Ce résultat s'obtient par divers procédés de purification actuellement employés dans la technique, ou aussi en choisissant des conditions bien déterminées de préparation du produit. Suivant le mode de fabrication (nature du coton, composition de l'agent nitrant, genre de purification) cet état de stabilité est plus ou moins facile à obtenir et l'on déterminera dans chaque cas spécial les précautions à prendre pour l'obtenir aussi complet que possible.

Au point de vue actuel, on est forcé d'admettre que, dans la fabrication en grand de la nitrocellulose, il est, en tout cas, nécessaire d'obtenir un produit aussi stable que possible. On pourrait se croire fondé pour des buts déterminés à ne tendre qu'à une stabilité moyenne. Mais on ne serait autorisé à le faire qu'après avoir effectué des essais précis dans ce sens. Et quand même on reconnaitrait qu'une purification moins complète est suffisante, il faudrait néanmoins tendre à obtenir la stabilité maximum afin de s'assurer une marge de sécurité, car la nitrocellulose peut être exposée à des traitements ultérieurs qui peuvent modifier cette stabilité. Eu égard à l'incertitude qui règne actuellement sur la question on ne devrait, en tous cas pour la fabrication des poudres gélanitisées, n'employer que des produits amenés à l'état que nous avons caractérisé comme limite.

En relation avec ces considérations, on s'efforcera, dans la fabrication de ces poudres, de rejeter toute manipulation pouvant modifier cet état de pureté. On a évidemment affaire à des phénomènes qui nécessitent une étude approfondie. En tous cas, l'expérience montre que des nitrocelluloses de bonne qualité apparente peuvent donner des poudres très peu stables.

Nous étudions actuellement l'influence de ces transformations, gélatinisation, additions, etc., comme celle de la lumière et des ferments.

Il nous reste à traiter la question du rejet complet des méthodes usuelles d'analyse et la substitution courante à celles-ci de la méthode quantitative. Il faut tenir compte du fait que ces méthodes donnent de bons résultats pour l'étude des stades successifs de purification malgré quelques cas exceptionnels. D'autre part notre méthode ne se présente pas encore sous une forme telle qu'elle soit suffisamment facile et rapide pour les essais en marche de fabrication. On continuera donc, dans ce cas, à employer les vieilles méthodes, en réservant la nouvelle pour les cas douteux et surtout pour le contrôle des produits en magasin.

Après la rédaction de ce mémoire on a entrepris une série d'essais en vue de simplifier la méthode et le dispositif employés. Les résultats suivants ont été obtenus.

1) Au lieu d'employer du fulmicoton préalablement séché pour les analyses, on peut aussi se servir de celui qui sort simplement de l'essoreuse.

2) On a placé dans la cage de sûreté le tube de réduction en cuivre en lui donnant la forme d'un tube en U.

3) On emploie un mesureur à gaz composé du mesureur lui-même et d'un tube en zigzag, ce dernier servant à l'absorption de l'acide carbonique. On peut ainsi employer un courant assez rapide de ce gaz sans craindre qu'il en passe dans le tube mesureur.

Je remercie, en terminant MM. Brunswig et Haanen pour leur concours dans les expériences dont on vient de lire la relation.

Sur l'explosion d'un bombe renfermant du protoxyde d'azote

Par **M. A. Lange**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1902, p. 725)

Le 23 Août 1900, à Berlin, une bombe de 22,8 l. renfermant du protoxyde d'azote et servant à remplir des récipients de plus petite dimension fit explosion. Un ouvrier fut tué et le contremaître eut une côte brisée et reçut une forte contusion à l'épaule.

Pour le remplissage, la bombe réservoir était fixée verticalement, la tête en bas, à la paroi et la bouteille à remplir était placée au dessous sur une balance sensible. Les deux récipients étaient réunis par un tube de cuivre de 5 millimètres de diamètre ; celui-ci portait une tubulure communiquant avec un manomètre. Pour déterminer une différence de pression entre les deux récipients, la bombe réservoir était légèrement chauffée au moyen d'une flamme fuligineuse. Peu de temps avant l'explosion, le manomètre devait indiquer 75 atmosphères. Le 22 Août on avait rempli ainsi de 850 grammes de protoxyde 8 petites bombes et le jour précédent 6 avant que l'explosion se produisit. La bombe réservoir renfermant au début 17 kilogrammes Az^2O, ne contenait donc plus alors que le tiers de sa charge

normale initiale. L'explosion se produisit au moment où le contremaître était occupé à défaire le tube de jonction au petit récipient. Après l'explosion on retrouva fermées les deux vannes des deux bombes. La petite bombe avait reçu sa charge totale (870 grammes) ; le tube de cuivre ainsi que les débris du manomètre y étaient encore reliés. La bombe réservoir était brisée en trois parties qui avaient été projetées en divers endroits du local. C'est un de ces fragments qui doit avoir causé la mort de l'ouvrier en l'atteignant à la tête ; pourtant on n'y retrouva pas de traces de sang. Les crochets — solides vis enfoncées de 25 centimètres — qui maintenaient la bombe avaient été arrachés de la paroi. Des bombes vides et d'autres pleines d'hydrogène, placées dans le local, avaient été jetées les unes sur les autres. Une bombe renfermant 36 litres d'hydrogène avait été à moitié défoncée ; le robinet brisé avait laissé fuir le gaz. Une autre bombe, renfermant 10 litres d'hydrogène, avait reçu un renfoncement mais, le lendemain, la pression du gaz y était encore de 100 atmosphères. Les vitres des deux fenêtres entre lesquelles la bombe était fixée au mur étaient en miettes ; mais les fragments de verre n'avaient pas été projetés au dehors, ils étaient tous rentrés dans le local où l'explosion s'était produite.

La bombe elle-même s'était fendue de telle sorte que deux morceaux en avaient volé dans le local. Le reste de l'enveloppe s'était contourné de telle sorte que la tête et le fond s'étaient renversés vers l'intérieur. Tandis que toutes les cassures étaient blanches et nettes, un petit morceau, vers le fond, était foncé, ce qui fit tout d'abord croire à une mauvaise fonte ou à un défaut du matériel.

Tels sont les faits. Dans ce qui suit, je tenterai de démêler la cause de l'explosion. Pour cela il faut d'abord établir si les conditions mêmes de l'opération étaient défectueuses. En raison de l'importance qu'a le remplissage de gaz comprimé d'un récipient à partir d'un autre, je m'occuperai de la question d'une façon générale.

Pour le transport des gaz comprimés et liquéfiés on emploie ordinairement des récipients cylindriques en fer ou en acier dont le diamètre est relativement faible. Dans une ouverture d'une des bases, qui sont, en général, à peu près sphériques, est fixée une vanne qui sert à remplir et à vider l'appareil. Pour être sûr que la fermeture fonctionne on ne donne à cette vanne qu'un diamètre intérieur très faible (2 millimètres environ). On réalise le dispositif de remplissage employé le 23 Août en reliant par un tube les robinets des deux bombes, l'une pleine, verticale et placée la vanne en bas, l'autre debout ou horizontale. Il s'agit de savoir si l'on peut simplement en ouvrant les deux robinets remplir également une série de petites bombes placées successivement dans la position de la bombe inférieure.

Si je suppose deux bouteilles, l'une pleine d'eau, l'autre vide, reliées entre elles par un tube présentant un rétrécissement de deux millimètres et placées l'une par rapport à l'autre dans les positions indiquées ci-dessus, il passera à peine une goutte d'eau dans la bouteille inférieure. Pour que l'eau y puisse arriver il faut que l'air puisse suivre le chemin inverse. Or la goutte d'eau qui se trouve au rétrécissement adhère suffisamment aux parois pour que cela ne soit pas possible.

La pression propre des gaz liquéfiés est assez élevée, les conditions sont donc un peu différentes de celles de notre exemple. Quand on ouvre les vannes, sous l'influence de l'excès de pression, il passe un peu de liquide dans la bombe inférieure, ce liquide s'y gazéifie et abaisse ainsi la température de l'enceinte. Il en résulte, entre les deux bombes, une différence de température qui permet à une nouvelle quantité de liquide d'entrer dans le récipient.

Mais celle-ci doit comprimer le gaz placé au dessus du liquide, fournir ainsi du travail et, par conséquent de la chaleur. Pendant ce temps l'espace plein de gaz de la bombe supérieure s'est accru d'un volume égal au volume de liquide qui en est sorti et cela aux dépens du liquide. La température de la bombe supérieure, comme la pression qui y règne, a donc été abaissée de ce chef. Il s'établit donc assez rapidement un équilibre entre les deux récipients. Si la bombe inférieure n'est pas pleine au moment où cela se produit, nous retombons dans l'exemple de l'eau. Or, elle ne peut être pleine puisque nous ne disposons pas d'un excès de pression dans la bombe réservoir. On en conclut qu'il passe une certaine quantité de liquide dans la bombe à remplir mais que cette quantité est d'autant plus faible que la bombe supérieure renferme moins de liquide, parce qu'alors l'état d'équilibre s'établit plus rapidement. Il est inutile de tenir compte d'autres conditions, de la présence d'air, par exemple dans la bombe réceptrice. Il est donc évident que si l'on ne crée artificiellement une différence de pression entre les deux récipients, le degré de remplissage d'une série de bombes variera suivant la quantité de liquide renfermée dans la bombe réservoir. Or les commerçants réclament des bombes de contenance toujours égale. Les expériences suivantes éclairent ce côté de la question :

1) Une bombe de 13,5 l. renfermant 10 kilogrammes CO^2 liquide fût réunie, suivant le dispositif déjà indiqué avec une bombe vide de 11 l. Celle-ci au bout de plusieurs heures, contenait seulement 3,5 et 5 kilogrammes de CO^2.

2) Une bombe de 27 l. renfermant 20 kilogrammes CO^2 liquide fût successivement réunie à plusieurs bombes de 1,4 l. dans lesquelles on voulait introduire 1 kilogramme CO^2, puis avec une bombe qu'on voulait charger de 5 kilogrammes CO^2.

a) Au bout de	2 minutes il avait passé dans la petite bombe		. . . .	900	grammes
»	12 »	»	»	950	»
»	60 »	»	»	950	»
b) Au bout de	2 heures il avait passé dans une autre petite bombe		. . . . .	900	»
c) »	2 minutes il avait passé dans une troisième petite bombe		. . .	800	»
»	1 heure il avait passé dans une	»	» . . .	850	»
»	4 heures 1/2 il avait passé dans la	»	» . . .	850	»
d) »	2 »	»	quatrième » . . .	800	»
e) »	4 »	»	bombe de 4 kilogrammes . .	2400	»

3) Une bombe de 27 l. renfermant 14 kilogrammes AzH^3 liquide fut successivement réunie à 3 bombes de 1,4 l. devant renfermer 0,7 kilogramme AzH^3.

a) Au bout de	5 minutes, la première	bombe	renfermait	. . . .	330	grammes
»	1 heure	»	»	. . . .	590	»
»	8 »	»	»	. . . .	590	»
b) »	5 minutes, la deuxième	»	»	. . . .	100	»
»	1 heure	»	»	. . . .	100	»
»	6 »	»	»	. . . .	100	»
c) »	6 » troisième	»	»	. . . .	100	»

Les remplissages n'ont jamais été complets ni égaux bien qu'on ait employé un temps de beaucoup supérieur à celui qu'on peut y consacrer en pratique. On peut donc conclure que ce remplissage n'est pas possible si l'on ne crée artificiellement une différence de pression entre les deux récipients. Il faut donc créer une différence de température entre les deux bombes, soit en refroidissant la réceptrice, soit en échauffant la génératrice. On pourrait encore créer cette différence de pressions en injectant un gaz ou un liquide indifférent mais il faudrait alors que la bombe réservoir eût deux ouvertures, nous n'envisagerons donc pas cette solution.

En refroidissant la bombe réceptrice on arrive certainement à la remplir. Si la différence de température est trop grande, le liquide passe avec une grande rapidité par le robinet et une portion peut se solidifier dans le rétrécissement et le boucher. Ces obstructions se sont formées et se sont maintenues des heures durant au cours d'essais que nous avons fait sur l'acide carbonique. En outre, il n'est pas commode de refroidir la bombe placée sur la balance. Enfin le résidu qui reste dans la bombe réservoir est plus considérable lorsqu'on refroidit la bombe réceptrice, que lorsqu'on élève la température du réservoir. C'est pour cela que ce dernier procédé est très généralement usité dans les fabriques. Soit qu'on immerge la bombe dans de l'eau chaude, soit qu'on la chauffe directement avec un brûleur à gaz. Au moment de l'explosion qui nous occupe il n'existait ni indications ni prescriptions qui pussent faire exclure le chauffage direct à la flamme. Néanmoins une ordonnance de la circonscription de Berlin du 18 juin 1892 renferme le paragraphe suivant :

« Les bombes remplies d'acide carbonique liquide ne doivent pas être jetées, ni exposées aux rayons du soleil, ni chauffées directement à une flamme ; elles doivent être placées à une distance d'au moins 2 mètres des fourneaux et poëles fermés ».

Cette ordonnance concerne le transport et le dépôt des récipients remplis d'acide carbonique solide. Il s'agit donc de bombes remplies et fermées. La première condition n'était pas la nôtre au moins le jour de l'explosion ; la bombe renfermait, le jour de l'explosion, moins du quart de sa charge. Or ce n'est que lorsque ces récipients ont leur charge normale qu'il peut être dangereux de les chauffer, la vanne étant fermée. Dans ce cas il peut alors se produire que le liquide finisse par occuper toute la *capacité de la bombe et, continuant à se dilater*, prenne une pression supérieure à la pression d'essai du récipient. Si l'on chauffe un ballon plein d'eau et fermé, il saute très vite, tandis que le même ballon, à moitié rempli supportera très bien la même température. Cette ordonnance de police ne peut donc concerner des bombes dont la vanne est ouverte et dont l'espace réservé à la dilatation a été augmenté.

Ce n'est que si l'échauffement est poussé trop loin que la différence de pression peut devenir telle que le liquide passe avec une grande vitesse d'un récipient dans l'autre et se solidifie dans le rétrécissement. Aussi le réglement indique-t-il que lorsque la pression dépasse 80 atmosphères il faut arrêter le travail pour ne le reprendre que le lendemain. Il résulte de ce réglement qu'il est dangereux de dépasser 80 atmosphères, qu'il faut donc rester dans des limites assez resserrées de température. Or comme la pression critique du protoxyde d'azote est de 75 atmosphères, le danger ne pouvait résider que dans le passage brusque de l'état liquide à l'état gazeux. La température critique était la température maximum à autoriser. En la dépassant, il pouvait se produire une élévation brusque de pression entraînant l'explosion du récipient. Si c'était le cas, comme le dit Raydt (Mineralwasserfabrikant, 1899, 374), on compterait déjà, en Allemagne même, des explosions nombreuses. Les bombes d'acide carbonique sont transportées dans des wagons constamment exposés au soleil et leur température s'élève bien au-dessus de cette limite. Le transport de ces récipients serait ou totalement interdit, ou soumis à des dispositions toutes spéciales pour les chemins de fer et pour les bateaux. Quant aux pays chauds — où la consommation est en progrès — l'emploi de l'acide carbonique y serait totalement interdit. Heureusement cette supposition, que la pression s'élève brusquement lorsqu'on dépasse la température critique, est totalement erronée. Les chiffres suivants empruntés aux études de Regnault sur l'acide carbonique le montrent à l'évidence.

A 20°	58,84	atmosphères
A 25°	66,07	»
A 30°	73,84	»
A 35°	82,17	»
A 40°	91,03	»
A 45°	100,41	»

La température critique de l'acide carbonique est 30°,3, or on n'observe, entre 30° et 35°, aucune augmentation brusque de pression, mais seulement une variation continue.

Pour établir la pression vraisemblablement créée par le chauffage, pression qui dépend de la contenance de la bombe, il faut se souvenir que les 14 bombes remplies avant l'explosion renfermaient chacune 870 grammes de protoxyde. En outre le tube réunissant les deux bombes contenait environ 40 grammes de protoxyde.

Le remplissage de chaque bombe enlevait donc au réservoir environ 900 grammes de son contenu. Le 23 août au matin la bombe renfermait donc 9,8 kilogrammes Az^2O et peu de temps avant l'explosion seulement 4,4 kilogrammes. Il est important de montrer quelles pressions existaient dans la bombe, à diverses températures, pour ces trois charges de 17, 9,8 et 4,4 kilogrammes. Je n'ai malheureusement aucune expérience sur le protoxyde d'azote lui-même et ferai la comparaison simplement sur l'anhydride carbonique. Une bombe de la capacité de 11 l. fût successivement chargée de 8,2 4,8 et 2,4 kilogrammes CO^2 ; c'est-à-dire de quantités correspondant à peu près au rapport des charges et de l'espace réservé à la dilatation pour la bombe qui a fait explosion. Le tableau suivant indique les pressions obtenues :

Température	Charge 8,2 kilog. Pression atm.	Charge 4,8 kilog. Pression atm.	Charge 2,4 kilog. Pression atm.
20°	61,8	59	59
25°	82	68	65
30°	105	76	71
35°	129	85	76
40°	154	95	82
60°	—	—	95

On voit donc que la bombe pleine aurait présenté, pendant son transport en été, une pression certainement supérieure à celle produite dans la bombe presque vide par une température de 60°. La pression du protoxyde d'azote est, à température égale, inférieure à celle de l'acide carbonique, le danger de dépasser la pression d'essai était donc encore moindre.

Comme à 30°, avec la charge maximum, on a observé une pression de 71 atmosphères, alors que celle de la vapeur saturée à cette même température est de 74 atmosphères, il en résulte que le récipient ne renfermait plus de liquide, et que tout l'espace n'était rempli que par du gaz. Dans ces conditions la pression augmente d'une façon beaucoup plus lente avec la température et ce n'est qu'à 120° que la pression aurait atteint la valeur de la pression à 35° dans la bombe remplie normalement.

Au moment où l'on ferme le robinet de la petite bombe, le manomètre indiquait 85 atmosphères, mais ses indications n'étaient pas exactes et cela ne correspondait qu'à une pression de 75 atmosphères.

Pour l'acide carbonique, cette pression correspondrait à 35°, ou, en admettant que le manomètre fût juste, à 40°. Le protoxyde d'azote ayant une pression plus faible que l'acide carbonique, les températures correspondantes seraient de 40° à 60°. Or, d'après les essais de M. Altschul le protoxyde est stable à 100°. L'explosion n'est donc pas due au fait que la température était trop élevée, mais il a dû se produire une autre complication.

Nous avons signalé le fait que la bombe avait un défaut. Or, comme pendant le transport elle avait été soumise à une pression supérieure à celle existant au moment de l'explosion, il aurait fallu que la bombe cède justement en ce point, par exemple par suite d'une tension du métal provoquée par le chauffage. Cela est très invraisemblable si l'on tient compte de la faible élévation de température. De plus si ç'avait été le cas, la bombe se serait ouverte à partir de ce point et des lambeaux auraient été écartés et aplatis. Des morceaux n'auraient pu être arrachés que si le métal avait été très cassant, ce qui n'était nullement le cas. J'ai dit au début de ce travail, que toutes les cassures étaient brillantes et qu'il n'y avait qu'une petite surface foncée vers le fond de la bombe. On remarqua que la partie brunie du morceau principal correspondait à une partie brillante du morceau qui s'en était détaché, que, par contre, ce morceau détaché présentait des taches de rouille à certains endroits correspondant à des parties brillantes du morceau principal. Il résulte de cette constatation que ces taches sont dûes à des influences qui se sont produites après l'explosion.

D'après tout ce que nous venons de dire, il faut conclure que l'explosion n'est pas due à la façon de procéder, que la pression qui a pu se produire dans la bombe réservoir n'était pas suffisante pour la faire exploser et qu'il est très peu vraisemblable qu'il y ait eu un défaut à la bombe. Il ne subsiste donc que la possibilité d'une explosion de nature chimique, explosion dans laquelle la température, plus élevée à la fin du remplissage, ait joué un rôle. Le protoxyde d'azote étant une combinaison endothermique, on conçoit qu'il puisse se décomposer avec élévation de température et augmentation du volume de ses composants. D'autre part l'expérience montre que le protoxyde pur est stable même à 100°, température qui a à peine pu être atteinte en des endroits isolés de l'enveloppe. Il faut donc qu'il se soit trouvé, contre les parois de la bombe quelque impureté qui ait été élevée à une température suffisante pour déterminer une décomposition subite du protoxyde. Il en est résulté une élévation très considérable de pression et l'explosion de la bombe.

Il aurait été évidemment très désirable qu'on put en savoir un peu plus sur la nature de cette impureté. Malheureusement l'on n'a rien pu obtenir de certain. Les bombes de protoxyde d'azote renferment souvent de la glycérine qui provient du lubréfiant employé pour les compresseurs. Il se peut donc qu'il se soit formé de la nitroglycérine, mais sa température de décomposition est supérieure à celle qui entre ici en cause. Le frottement de la vanne aurait pu la provoquer, mais alors on ne comprendrait pas comment le robinet est resté intact.

Dans l'incertitude où nous sommes sur la nature de l'agent qui a causé l'explosion, nous devons encore tenir compte des travaux de Pictet. Ce savant a montré qu'il peut se produire une décomposition du protoxyde d'azote en présence d'un corps oxydable et que l'onde explosive se propage avec une rapidité égale à celle de la dynamite.

Je résumerai encore brièvement mon opinion sur la cause de cette explosion.

L'étude des pressions gazeuses dans un récipient renfermant des quantités variables d'acide carbonique a montré que, pendant leur transport, les bombes sont soumises à des pressions supérieures à la pression normale en cours de remplissage. Il est établi que tant qu'il reste du liquide dans la bombe il peut se produire une pression trop élevée ou une obstruction de la vanne, dangers qui doivent être évités. Mais, même si, peu de temps avant l'explosion, la température de la bombe avait atteint 100°, la pression n'aurait pas dépassé celle existant à 30° dans le récipient chargé normalement. Or la bombe avait supporté cette pression au cours de son transport en été. J'en conclus que l'explosion n'est pas due à une surpression de ce genre, que la bombe présentât ou non un défaut.

Je ne crois pas non plus que la cause de l'explosion réside dans une tension provoquée dans la masse du métal. Même dans ce cas je crois la pression maximum de 100 atmosphères atteinte pour avoir pu provoquer autre chose qu'une ouverture de la bombe, pour l'avoir fait voler en éclats. Les 4,4 kilogrammes de protoxyde d'azote représentaient 2,2 mètres cubes. La salle avait une capacité de 500 mètres cubes. Il est donc impossible que dans ce cas le local eût présenté l'aspect qu'il avait après l'explosion.

Cela s'explique au contraire, à mon avis, par une explosion du gaz. La mise en morceaux de la bombe, le déchirement et le ploiement des morceaux, le renversement des bombes en dépôt, la mort de l'ouvrier dont la tête a été arrachée et projetée contre la paroi, tandis que la langue en était séparée, le fait que les vitres ont été projetées à l'intérieur, tous ces faits me semblent concorder avec une explosion brusque, rapide comme celle de la dynamite et provenant de la décomposition instantanée du protoxyde d'azote.

L'onde explosive produite à pu tuer l'ouvrier travaillant à distance, tandis que le contremaître occupé au lieu même de l'explosion a seulement été jeté de côté. Cette onde a créé un vide derrière elle et la pression de l'air extérieur a brisé les vitres des fenêtres.

Pourquoi l'explosion ne s'est-elle pas produite plus tôt ? Parce que la température qui l'a provoquée n'a été atteinte que vers la fin de l'opération. J'ai calculé, d'après les indications du contremaître, qu'elle devait avoir été de 40° ou, si le manomètre était juste, de 60°. Il a fermé les deux vannes et était occupé à dévisser la petite bombe lorsque l'explosion s'est produite. A ce moment la chaleur transmise par la paroi a été suffisante pour faire naître l'explosion, ou bien la flamme, qui n'était pas éteinte mais seulement écartée, est venue lécher de nouveau la bombe. Nous ne savons pas quelle était la température suffisante pour provoquer l'explosion, mais nous pouvons sûrement dire qu'elle était supérieure à 40°.

Le gouvernement prussien a pris des mesures pour éviter le retour d'accidents semblables. Il a ordonné que le remplissage se fasse en plein air, que les bombes génératrice et réceptrice soient séparées par une solide paroi protectrice et que l'échauffement se fasse au moyen d'eau chaude.

Cette ordonnance me semble aller trop loin dans ses premières dispositions et pas assez dans la dernière. Si l'explosion s'est bien produite comme je l'ai indiqué, les résultats en auraient été à peu près les mêmes en plein air. La séparation par une paroi rend la surveillance plus difficile, elle peut précisément conduire l'ouvrier, rassuré par cette protection, à surchauffer la bombe réservoir, et c'est justement cela qu'il faut éviter.

Aussi suis-je d'accord pour proscrire l'emploi de la flamme dans le remplissage des bombes de protoxyde ; mais je pense qu'on devrait aller plus loin et interdire de chauffer la bombe au-dessus de 40°. Il faudrait, de plus, que cette température ne soit pas déterminée par la pression observée dans la bombe, mais que ce soit la température même de l'eau employée au chauffage. On diminuerait ainsi une cause d'explosion dont on n'a pas encore tenu compte. Il est, en effet, très possible que le robinet s'obstrue du fait d'un éclat métallique ou d'une impureté contenus dans la bombe. Le manomètre n'indique alors pas d'élévation de pression, bien que la pression à l'intérieur d'une bombe pleine puisse augmenter considérablement.

Si on limite l'élévation de température à 40°, dans le cas le plus défavorable la pression montera à 150 atmosphères dans une bombe de protoxyde, et les récipients sont essayés à 250 atmosphères.

Pour les cas où il est permis d'employer la flamme, la vanne de la bombe devrait être munie d'une ouverture latérale, de sorte que les impuretés puissent se déposer sans risquer d'obstruer le conduit.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Erreurs fréquentes dans la détermination de la silice (1)

Par **M. W. F. Hillebrand**

(*Journ. Amer. Chem. Soc.* Janvier 1902, p. 362)

Le titre ci-dessus pourra donner à penser que nous rouvrons un sujet épuisé et qu'il ne reste guère à dire ou à faire touchant une détermination si fréquente dans les recherches techniques et scientifiques. Mais les considérations que nous allons exposer établiront suffisamment, du moins, nous le croyons, qu'il n'en est pas ainsi. Quoique je n'aie pas grand chose de véritablement nouveau à soumettre, même tout ce qui a déjà été dit et constaté supportera très bien la répétition n'ayant pas rencontré l'attention que méritait la question.

Il semble qu'il soit utile et nécessaire d'appeler l'attention de temps en temps sur des faits importants qui n'ont pas éveillé par eux-mêmes une attention suffisante pour entrer dans le domaine des connaissances courantes et devenir d'une application habituelle.

J'ai longtemps entretenu des doutes au sujet de certaines particularités que présente la détermination de la silice, mais ce n'est que tout dernièrement que j'ai eu une occasion favorable d'étudier cette question et d'autres encore ; cette occasion s'est présentée sous la forme d'une expérience faite l'été dernier et à laquelle auraient donné lieu les travaux d'une commission de la Section de New-York de la Société des Industries Chimiques qui a pour but l'unification des méthodes usitées dans les analyses techniques.

Des échantillons semblables de mélange de ciment brut et de ciment préparé ont été envoyés à un grand nombre de chimistes pour que leurs éléments les plus ordinaires fussent déterminés par les méthodes techniques habituelles.

Ces mêmes échantillons ont été analysés plus en détail par moi-même et avec le souci d'exactitude qu'on a l'habitude d'apporter à l'examen des roches et des minéraux au laboratoire de l'Institut Géologique des Etats-Unis.

Quatorze chimistes (2) sans me compter, ont envoyé des rapports qui ont, dans la plupart des cas, témoigné d'un manque de concordance bien accusé. Les résultats concernant seulement la silice sont présentés ici sous forme de tableau à une seule exception près, due à ce qu'ils ne concernaient pas que la silice, mais bien plutôt le résidu de l'évaporation de la pierre calcaire au moyen de l'acide qui contenait par suite une assez forte proportion de matière minérale non décomposée.

TABLEAU I

Silice trouvée par différents chimistes dans les mêmes échantillons de mélange de ciment brut de ciment préparé

	Mélange de pierre à chaux	Ciment préparé
Echantillon type	15,18	21,31
1	15,75	20,90
1 *a*	15,37	—
2	14,68	20,92
3	13,92	20,06
4	—	20,00
5	14,18	20,26
6	14,70	20,90
7	12,78	20,84
8	13,97	19,82
9	14,44	20,76
10	13,60	19,18
11	14,64	21,46
12	14,18	20,76
13	14,92	21,56
14	13,55	19,53
Maximum	15,75	21,56
Minimum	12,78	19,18
Ecart	2,87	2,38

(1) Lu au Congrès tenu à Philadelphie par la « *American Chemical Society* ».

(2) Les renseignements détaillés ainsi que les copies des schémas des méthodes employées, m'ont été soumis afin de me permettre de faire un résumé et d'en tirer les conclusions nécessaires sans que j'aie eu connaissance des noms des chimistes. Mon rapport a été transmis par l'intermédiaire du Directeur de l'Institut Géologique à la Commission de la section de New-York (*Society of Chem. Ind.*); il en a été rendu compte à la réunion de la section le 20 décembre 1901 et le *Journ. Soc. Chem. Ind.* l'a publié le 15 janvier 1902.

Sans entrer dans le détail des différents procédés employés pour rendre la silicice insoluble, on peut dire que tous les chimistes ont essayé d'arriver à ce résultat par les méthodes habituelles plus ou moins approuvées qui consistent à dessécher à des températures variant depuis celle de bain marie prolongée assez longtemps jusqu'à 120° et même au-delà pendant un laps de temps plus court.

Malgré tous les efforts, non seulement les résultats présentent des divergences considérables, mais, à part deux exceptions dans chaque série, ils sont tous trop faibles.

L'impossibilité constatée de récupérer toute la silice est, d'ailleurs, dans la majeure partie des cas, plus sérieuse que les chiffres ne l'indiquent par suite de négligence dans la calcination, ou faute de correction par l'acide fluorhydrique, soit pour ces deux causes réunies.

Il est évident qu'aucune des méthodes ordinairement employées pour rendre la silice insoluble ne permet avec certitude d'arriver à ce résultat. A l'exception du n° 1 et de moi-même, pas un seul des analystes ne semble avoir employé deux évaporations avec filtration dans l'intervalle. Tous les autres n'ont fait qu'une seule filtration et c'est dans cette simple différence que réside la principale solution de la diffculté ; différence sur laquelle Alex. Cameron a attiré l'attention en s'appuyant sur des démonstrations quantitatives, il y a près de huit ans (1) ; mais qui semble avoir passé inaperçue des chimistes.

A vrai dire, il me faut avouer pour ma part une certaine insouciance à ce sujet, car je n'ai qu'un vague souvenir d'avoir été amené par la lecture de la communication de Cameron, lorsqu'elle a paru, à adopter dans la pratique les évaporations doubles, suivies chaque fois de filtrations, procédé que j'emploie depuis pas mal d'années. La cause initiale de ce changement m'était sortie de l'esprit et il a fallu que cette communication de Cameron fût mentionnée dans un récent numéro de ce journal (*Journ. Am. Chem. Soc.*), pour rappeler la chose à mon souvenir.

Les autres chimistes tels que Lindo, Craig et Gilbert qui ont les premiers traités la question, ont reconnu l'impossibilité de récupérer toute la silice par une seule évaporation, sans toutefois conseiller de la répéter après filtration.

Au lieu de ce procédé, on a souvent recours à la déshydratation par l'acide sulfurique chaud, dans les essais de fer et d'acier, mais ce procédé empêche de déterminer d'une manière satisfaisante les autres constituants du même échantillon.

Cameron a employé, dans la plupart de ses expériences 2 grammes de silice pure à environ 98 1/2 $^0/_0$; il les a fait fondre avec 9 grammes de mélange pour fusion, a dissous la masse fondue dans l'acide chlorhydrique et évaporé dans de la porcelaine au bain-marie. Dans plusieurs expériences, la dessiccation au bain-marie a été prolongée quelque temps après la cessation des fumées, dans d'autres la déshydratation a été effectuée au moyen de la flamme bleue d'un bec d'Argand.

Cameron a reconnu qu'avec la température la plus basse, quatre et même cinq évaporations et filtrations étaient nécessaires pour réunir la silice récupérée de façon à ce qu'elle devienne une quantité négligeable, mais qu'avec une température plus élevée, deux évaporations et filtrations suffisaient.

De plus, il a montré par une seule expérience, que le procédé souvent employé dans la pratique d'évaporer plusieurs fois à siccité avec de nouvelles *portions d'acide sans filtrations intermédiaires ne* réduisaient pas la silice du filtrat et que la présence de l'alumine, du fer et du calcium était sans influence sur les résultats.

Les expériences que j'ai faites pour vérifier tous ces différents points, ont entièrement confirmé les assertions de Cameron ; cependant elles ont donné des résultats moins défavorables quant au nombre d'évaporations nécessaire. J'attribue ceci à ce que j'ai employé la moitié ou le quart de la quantité de silice indiquée par lui, me rapprochant ainsi davantage des conditions ordinaires d'une analyse de silicate et aussi à ce que je me suis servi de capsules de platine au lieu de capsules de porcelaine pour l'évaporation.

La dessiccation au bain-marie ou au bain de vapeur ne s'effectue pas aussi rapidement dans la porcelaine que dans le platine et il est très possible que les dernières portions de résidu siliceux obtenues par Cameron, provenaient en grande partie du récipient lui-même.

La substance que j'ai employée dans mes essais était du quartz en cristaux presque pur, renfermant 99,88 $^0/_0$ de silice. Des quantités de cette substance variant entre 0,5 et 1 gramme ont été fondues avec 5 grammes de carbonate de soude ; les masses fondues ont été ensuite dissoutes dans l'eau chaude, puis acidifiées au moyen de l'acide chlorhydrique et les solutions évaporées dans des récipients en platine au bain de vapeur pendant des laps de temps différents. Puis les résidus ont été mis à digérer pendant peu de temps avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau chaude. Une digestion prolongée était inutile puisqu'on n'a eu à extraire que du chlorure de sodium avec des traces d'autres sels (voir tableau II).

L'expérience 10 a eu pour but d'étudier le procédé qui prévaut quelque peu d'évaporer plusieurs fois avec une nouvelle portion d'acide avant de filtrer. Le résultat constitue un progrès par rapport à tous les autres essais à l'exception du n° 1 de la première série, mais il laisse encore beaucoup à désirer.

Les expériences 11 et 12 dans lesquelles on a fait des évaporations répétées avec de l'eau seulement ont donné un résultat meilleur encore, quoique loin d'être satisfaisant ; mais il faut s'attendre à ce que, dans l'analyse ordinaire, la proportion de matières étrangères qui restent avec la silice augmente par suite du traitement à l'eau seule, au lieu d'acide.

En vue d'acquérir quelques données sur l'effet que produit une forte proportion de chlorure de sodium en empêchant la déshydratation de la silice, on a fait un essai avec une zéolithe gélatinisante soluble (thomsonite renfermant 41,17 $^0/_0$ de silice).

La proportion des chlorures étrangers en dissolution a été bien entendu, considérablement réduite. Les résultats sont indiqués en face des n°s 1, 2 et 3 du troisième tableau.

(1) *Chem. News*, 69 (1894).

TABLEAU II

SILICE TROUVÉE DANS LES FILTRATS

	Poids de quartz	SiO^2 du 1er filtrat	%	SiO^2 du 2e filtrat	Observations
1 . . .	0,8943	0,0078	= 0,87	0,0012	Durée de la première dessication : inconnue. Durée de la première dessication, courte ne dépassant pas une à deux heures et dans un seul cas, le résidu encore un peu humide par endroits.
2 . . .	0,8208	0,0321	= 3,91	0,0006	
3 . . .	0,6401	0,0218	= 3,41	0,0005	
4 . . .	0,5738	0,0197	= 3,43	0,0009	
5 . . .	0,7028	—	—	0,6000	
6 . . .	0,5931	0,0167	= 2,82	0,0001	Durée de la première et de la seconde dessication, 24 heures chacune. Dans le n° 9, la masse a été réduite en poudre aussitôt qu'elle a été débarrassée de l'humidité visible, sans que le résultat ait été amélioré d'une manière marquée.
7 . . .	0,7309	0,0211	= 2,89	0,0001	
8 . . .	0,8495	0,0204	= 2,40	—	
9 . . .	0,7841	0,0142	= 1,81	?	
10 . . .	0,7092	0,0089	= 1,25	0,0004	Plusieurs filtrations avec de nouvelles portions d'acide avant la première filtration. Durée totale des dessications et des évaporations : 24 heures.
11 . . .	0,7324	0,0047	= 0,64	0,0005	Evaporations répétées (4) avec de l'eau seulement avant la première filtration. Dessication de 24 heures avant la troisième filtation.
12 . . .	2,0000	0,0193	= 0,96	0,0008	

TABLEAU III

INDIQUANT LES DIFFÉRENTS DEGRÉS DE SOLUBILITÉ DE LA SILICE SÉPARÉE DES ZÉOLITHES SOUS FORME GÉLATINEUSE ET GRANULAIRE

	SiO^2 du poids de zéolithe pris	SiO^2 du 1er filtrat	%	Observations
1.	0,4185	0,0065	1,55	Durée de la dessication : 2 heures.
2.	0,4142	0,0048	1,16	Durée de la dessication : 21 heures.
3.	0 8265	0,0072	0,87	Durée de la dessication : 21 heures.
4.	0,5736	0,0020	0,35	Durée de la dessication : courte.
5.	0,5760	0,0023	0,40	Durée de la dessication : prolongée.

Puisque la séparation de la silice des silicates solubles se produit sous deux formes, gélatineuse et granulaire, selon les espèces sur lesquelles on opère, il a semblé utile de faire un essai avec une zéolithe non-gélatinisante (heulandite) renfermant 57,18 % de silice. Les résultats sont indiqués en regard des nos 4 et 5 du tableau III. Manifestement la séparation instantanée de la silice sous forme granulaire, sans entrer d'abord en solution, est bien plus parfaite que lorsqu'elle se gélatinise.

Nous venons de voir comment on peut éviter les erreurs sérieuses dans la détermination de la silice, comme celles du tableau I, au moyen de deux évaporations avec filtrations intermédiaires.

Dans les cas extrêmes, une troisième évaporisation peut quelquefois devenir utile.

On a vu aussi que la dessiccation prolongée constitue une perte de temps inutile, excepté peut-être après la seconde évaporation lorsqu'il s'agit d'un travail demandant une rigoureuse exactitude, si toutefois on peut se fier à des résultats comme le 6, 7 et 8 du tableau II.

CAUSES DE LA SOLUBILITÉ DE LA SILICE DANS LES CONDITIONS INDIQUÉES

Quand on explique la solubilité partielle de la silice qui a été desséchée à des températures bien supérieures à celle du bain-marie, on a l'habitude d'admettre la formation de silicates solubles sous l'influence de l'action qui se produit entre la silice et les sels en présence. Cette cause est, à coup sûr, réelle et son effet sera d'autant plus marqué que la température sera plus élevée, quoique les recherches de Gilbert ne semblent pas indiquer cette conséquence, excepté lorsque le magnésium est présent dans une grande proportion. Mais si le fait est exact à 120°, il doit l'être dans une certaine mesure à 100°.

On explique encore la déshydratation incomplète à 100° à l'influence protectrice des autres sels et pour remédier à cette difficulté, on a souvent recours à des additions répétées d'acide ou ce qui vaut peut être mieux encore, à des additions d'eau (voir exp. 10-12 du tableau II).

Là encore, il se peut que la silice séparée soit elle-même assez soluble dans l'acide pour produire une erreur appréciable.

Les expériences dont nous allons rendre compte montrent clairement quelle est l'action de l'acide chlorhydrique sur la silice obtenue en faisant fondre le quartz avec du carbonate de soude et en séchant pendant vingt et une heures la solution chlorhydrique évaporée sur le bain de vapeur.

Cette silice (environ 0,65 gramme), a d'abord été extraite au moyen d'un peu d'acide, puis soigneusement lavée à l'eau chaude, rincée et remise dans la capsule, puis mise en digestion avec de l'acide chlorhydrique (poids spécifique : 1,10 environ) dans des conditions variables.

a) Mise en digestion pendant vingt-cinq minutes au bain de vapeur avec environ 25 centimètres cubes d'acide. Silice du filtrat : 0,0029 gramme.

b) Même silice soumise au même traitement que dans *a*, mais plus prolongée, soit pendant une heure et demie. Silice du filtrat : 0,0026 gramme.

c) Même silice soumise à une douce ébullition pendant trente minutes dans du platine avec l'acide désigné plus haut.

On a ainsi extrait sans difficulté presque 1,2 % de la silice totale sans compter la proportion probablement plus élevée que renfermait le filtrat primitif et il est à présumer que l'effet de l'ébullition aurait été plus grand si celle-ci avait précédé au lieu de suivre la digestion lente.

Ceci démontre clairement de quelle manière la portion de silice qu'on trouve toujours dans les filtrats peut se produire et qu'il est inutile d'essayer d'empêcher cela au moyen d'une seule dessiccation prolongée. Toutefois, après que la majeure partie de la silice a été séparée par filtration, par suite de la tendance de celle-ci à former des grumeaux assez gras et de la petite surface exposée, la proportion de silice qui entre en dissolution est très faible et nullement en rapport avec celle de l'acide employé.

Détermination de la silice qui a échappé a la séparation par les procédés ordinaires de déshydratation

J'arrive maintenant à une autre phase de la détermination de la silice qui, à ma connaissance du moins, n'a jamais été étudiée.

On savait depuis longtemps qu'un peu de silice passait dans le filtrat pendant un analyse de silicate et on a supposé qu'elle a été récupérée au cours de l'analyse avec l'ammoniaque ou le précipité d'acétate basique d'où après calcination et pesée, on pouvait la séparer sous la forme insoluble en faisant fondre le mélange avec du pyrosulfate de potasse. Je me propose de montrer que ces deux suppositions sont en partie erronées, que la silice résiduelle, selon l'opinion de Lindo (1), n'est pas entièrement précipitée par l'ammoniaque et que par le traitement ordinaire de la masse de pyrosulfate en fusion, on ne récupère qu'une faible partie de ce qui a été détruit par les oxydes de fer et l'alumine.

Les expériences du tableau suivant ont été faites avec une solution chlorhydrique renfermant 0,0101 gramme de silice pour 10 centimètres cubes et avec une solution de chlorure d'aluminium exempte de silice. Pour les proportions, on s'est efforcé de se rapprocher des conditions qui se rencontrent le plus souvent dans l'analyse des silicates après une seule évaporation pour séparer la silice. La précipitation a été effectuée au moyen de l'ammoniaque à la température d'ébullition dans une solution d'un volume de 300-400 centimètres cubes environ renfermant 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (poids spécifique 1,10). Dès que l'alumine s'est déposée, elle a été filtrée, lavée, calcinée et fondue avec du pyrosulfate de potasse exempt de silice.

La masse fondue a été *généralement dissoute dans l'eau chaude acidulée au moyen d'acide sulfurique* et une fois dans l'eau chaude seulement ; puis la silice résiduelle a été recueillie, posée et corrigée par l'acide chlorhydrique.

Dans deux cas (8 et 9), les filtrats ont été évaporés avec un excès d'acide sulfurique, chauffés jusqu'à fort dégagement de fumées et la silice séparée a été recueillie après refroidissement et dilution de la solution. Les filtrats provenant de l'alumine ont été évaporés, calcinés pour séparer le chlorure d'ammonium ; la silice récupérée par évaporation au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et traitée finalement selon la méthode ordinaire.

TABLEAU IV

Silice de l'alumine et du filtrat provenant de l'alumine après une seule précipitation par l'ammoniaque

	Al^2O^3 employé	SiO^2 employée	SiO^2 du filtrat	SiO^2 récupérée de Al^2O^3	SiO^2 récupéré de la solution de $K^2S^2O^7$
1	0,19	néant	néant	néant	—
2	0,19	0,0101	—	0,003	—
3	0,19	0,0101	—	0,0037	—
4	0,19	0,0101	0,0020	—	—
5	0,19	0,0101	0,0021	—	—
6	0,19	0,0101	0,0007	0,0034	—
7	0,19	0.0101	0,0019	0,0021	—
8	0,20 (2)	0,0101	0,0007	0,0033	0,0060
9	0,19	0,0101	0,0021	0,0023	0,0058

(1) Lindo (*Chem. News*, LX, 14 (1889) ne donne pas d'indications au point de vue quantitatif, et, dans toutes ses expériences (avec le verre) les précipités d'ammoniaque ont été, naturellement, très faibles Il est permis de conclure, que s'il a ajouté du chlorure de fer aux filtrats, afin de récupérer en précipitant par l'ammoniaque la dernière trace (*loc. cit.* p. 40) de silice, c'est qu'il n'a pas soupçonné la présence de silice dans ces filtrats en analysant des mélanges renfermant une proportion considérable d'alumine ou d'oxyde de fer. Les observations de Lindo sont précieuses, mais non ses résultats analytiques parce qu'il a opéré avec des récipients de verre, que les solutions alcalines sont restées longtemps en contact avec le verre et lui ont enlevé par conséquent de la silice ; bien que ses analyses accusent sans exception une perte sensible. — (2) Fe^2O^3.

Le traitement d'environ 0,01 gramme de silice calcinée précipitée avec du pyrosulfate fondu a eu pour résultat d'en dissoudre 2 milligrammes et 2,2 milligrammes dans un autre essai.

N'étant pas également réparti dans la masse des autres oxydes soumis à la dissolution, on est en droit de supposer que, dans des cas semblables, l'effet dissolvant du pyrosulfate est moindre que ne l'indiquent les résultats des essais du tableau.

Nous voyons ici que, pratiquement, dans toutes les analyses ordinaires de silicates, une portion quelquefois très minime de silice échappe à la pesée, puisqu'elle passe presque entièrement dans le filtrat de magnésie. Lorsqu'on fait une double précipitation par l'acétate d'ammoniaque ou de soude, au lieu d'une seule comme dans les expériences citées plus haut, la perte sera plus grande que ne l'indique le tableau.

Nous voyons de plus pourquoi, lorsqu'on fait la correction pour la silice avec l'alumine, elle n'est récupérée que dans une faible mesure, ce qui fait par suite paraître la proportion d'alumine trop élevée lorsqu'on la détermine indirectement. Nous trouvons là un argument de plus pour essayer de recueillir toute la silice dès le début, car il est démontré que les chances d'arriver à récupérer la totalité d'une portion manquante repose sur des bases erronées. La conclusion de Gilbert qui prétend que, puisqu'il a trouvé très peu de silice avec l'alumine après la fusion avec le pyrosulfate, la silice n'a aucune tendance à se recombiner avec la chaux et l'alumine dans les phosphates non magnésiens, même à une température de 280° (1), n'est peut-être pas très fondée.

Comme son autre conclusion que la silice est presque complètement déshydratée à 120° (2), repose sur la même raison, ses résultats analytiques perdent beaucoup de leur valeur.

Pour montrer les erreurs qui peuvent se produire dans les résultats de la silice au cours de l'analyse de certains minerais siliceux lorsqu'on emploie le pyrosulfate de potasse pour les séparer de leurs éléments, je vais donner ici les chiffres concernant deux magnétites titanifères.

Les chiffres les plus faibles indiquent la silice non obtenue par la méthode ordinaire en la séparant, du mélange de silice et de silicates laissé par la fusion avec le pyrosulfate et les chiffres les plus élevés sont donnés par la fusion directe des minerais avec le carbonate de soude.

	I	II
Silice	11,73	20,82
	12,42	21,42

L'analyse complète des minerais a donné des résultats si défectueux quand on a employé le pyrosulfate qu'on a recherché la cause et qu'on a découvert celle invoquée plus haut. C'est cette observation qui a conduit à faire une certaine partie du travail résumé dans le tableau IV.

Température qui convient à la dessication de la silice. — La plupart des autorités, y compris Frésénius, ont prescrit d'employer la température de la vapeur pour obtenir le poids correct de silice calcinée. Ce n'est que récemment que des doutes se sont élevés à ce sujet à la suite des expériences de Lunge et Millberg (3) qui, en employant la silice dérivée du tétrafluorure de silicium n'ont pas remarqué de nouvelle perte de poids au-dessus de la vapeur après l'avoir exposée suffisamment à la grande flamme vive d'une bonne lampe de Bunsen.

Ceci étant en contradiction directe avec mon expérience des essais de silicate et à la suite d'une correspondance amicale avec le professeur Lunge, la question a été étudiée de nouveau dans son laboratoire il y a un an. J'ai reçu le tableau suivant des résultats que je prends la liberté de publier.

TABLEAU V

PERTE EN POIDS DE SILICE PURE PROVENANT DE SiF^4 A DES TEMPÉRATURES DIFFÉRENTES D'APRÈS LES RÉSULTATS OBTENUS PAR LE Dr LOBHÖFER, AU LABORATOIRE DU PROFESSEUR LUNGE

Température	Temps minutes	*a*	*b*	*c*
105°	—	0,1840	0,1778	0,2020
Rouge sombre	30	0,1643	0,1584	0,1803
Rouge sombre	30	0,1643	0,1584	0,1800
Grande flamme du bec	30	0,1622	0,1566	0,1779
Grande flamme du bec	30	0,1620	0,1554	0,1778
Chalumeau à gaz	30	0,1619	0,1564	0,1776

Il est tout naturel que le Professeur Lunge écrive : d'après ces résultats, il me faut conclure que Millberg et moi avions raison.

J'ai fait moi-même deux essais avec de la silice obtenue de la même façon ; les résultats ont confirmé l'opinion du Professeur Lunge et montrent qu'après avoir chauffé au chalumeau il se produit de nouvelles pertes légères comparables à celles accusées dans le tableau ci-dessus et du même genre que celles qui se produisent.

(1) *Technology quaterly*, 3,63 (1890).
(2) *Loc. cit.* p 64.
(3) *Zeitschr. angew. Chem.* p. 425 (1897).

TABLEAU VI

INDIQUANT LA PERTE EN POIDS DE SILICE PURE PROVENANT DE SiF^4, D'APRÈS LES ESSAIS FAITS PAR MOI-MÊME

		a
		0,5053
Grande flamme du bec de Bunsen	30 minutes	0,5017
Flamme du chalumeau à gaz	30 minutes	0,5014
		b
		0,5030
Grande flamme du bec	45 minutes	0.4997
Grande flamme	45 minutes	0,4995
Flamme du chalumeau à gaz	40 minutes	0,4991 (1)

Ces pertes légères ne se produisent pas parce que la silice est entraînée mécaniquement, car celle-ci avait complètement perdu son aspect carastéristique extraordinairement duveteux quand on chauffe au début et s'est convertie sous l'action de la flamme du chalumeau à gaz en une masse cohérente de volume considérablement réduit.

Qu'on me permette maintenant de présenter une autre série de résultats fournis par la silice précipitée par une autre méthode La silice employée a été séparée par trois évaporations du quartz qui a servi pour les trois premières expériences décrites dans la communication et les poids initiaux sont ceux qu'on a trouvés après avoir chauffé environ une heure à la grande flamme du bec de Bunsen. Les poids indiqués représentent la silice, corrigée par les acides fluorhydrique et sulfurique pour les quelques dixièmes de milligrammes de sels non volatils qui sont toujours présents.

On a constaté que les creusets ne perdaient pas eux-mêmes de poids au-dessus du chalumeau à gaz. La poudre de quartz employée était pure à 99,88 $^0/_0$ après avoir été évaporée soigneusement avec les acides fluorhydrique et sulfurique.

TABLEAU VII

INDIQUANT LES DIFFÉRENCES DE POIDS DE SILICE SÉPARÉE PAR PRÉCIPITATION DU SILICATE DE SOUDE QUAND ON LA CALCINE AU-DESSUS DU BEC DE BUNSEN OU DU CHALUMEAU A GAZ

N°	Poids du quartz	Silice trouvée		Perte de poids	Pour cent trouvé	
		Bec Bunsen 1 heure	Chalumeau à gaz $^1/_2$ heure		Bec Bunsen	Chalumeau
1	0,5738	0,5761	0,5761	0,0026	100,40	99,95
2	0,5931	0,5945	0,5930	0,0015	100,24	99,98
3	0,6401	0,4450	0,6394	0,0056	100,76	99,90
4	0,6638	0,6668	0,6628	0,0040	100,45	99,85
5	0,7028	0,7058 (2)	—	—	100,25	—
6	0,7309	0,7342	0,7306	0,0036	100,45	99,96
7	0,8208	0,8271	0,8206	0,0065	100,77	99,98
8	0,8495	0,8521	0,8484	0,0037	100,31	99,88
9	0,8943	0,8996	0,8936	0,0060	100,39	99,92
10	—	—	0,9898	0,0091	—	—

On retrouve des résultats semblables à ceux du tableau ci-dessus dans toutes les analyses de silicates faites à notre laboratoire et d'autres chimistes m'ont dit être arrivés par l'expérience aux mêmes constatations.

Il est clair comme le jour que le chalumeau à gaz est une nécessité si l'on veut faire un travail tant soit peu exact. Dans chacun des cas mentionnés ci-dessus, la proportion constatée, sans chauffer au chalumeau, dépasse de beaucoup 99,88 la valeur véritable de la silice dans le quartz, et elle se rapproche invariablement beaucoup de ce chiffre, avec des écarts bien plus faibles par rapport à la moyenne, si l'on emploie le chalumeau à gaz.

Les chiffres ci-dessus concernant les pour cent pour le bec de Bunsen représentent très bien le manque habituel de concordance exacte dans les séries des déterminations de silice faites en double, lorsqu'on n'a pas eu recours au chalumeau à gaz (voir la communication de Gilbert) tandis que ceux de la colonne suivante montrent de quelle exactitude la détermination devient susceptible lorsqu'on comprend et lorsqu'on réunit toutes les conditions de réussite.

D'après ce qui précède, il semble que la silice séparée par l'eau du tétrafluorure de silicium et celle séparée par l'acide chlorhydrique du silicate de soude se trouvent dans des conditions différentes et se comportent différemment quand on chauffe fortement ; il semble aussi que la conclusion du Professeur Lunge peut-être exacte pour une forme de silice, mais qu'on ne peut l'appliquer comme il l'a supposé, dans un essai analytique.

Jusqu'à ces derniers temps, j'avais toujours estimé qu'une demie-heure de chauffe suffisait dans tous les cas pour environ un gramme de silice ; mais cette durée est insuffisante pour obtenir un poids

(1) Cette perte est imputable en partie au creuset lui-même.
(2) 2 heures.

constant, ainsi que le montrent quelques-uns des résultats des tableaux V et VI et davantage encore ceux du tableau suivant.

TABLEAU VIII

MONTRANT LA NÉCESSITÉ DU CHALUMEAU A GAZ

Chaleur	Temps en minutes	Poids de silice					
		1	2	3	4	5	6
Bec Bunsen	60	0,6691	0,7041	0,9989	—	0,4175	0,4220
Chalumeau à gaz	30	0,6657	0,6982	0,9905	0,7208	0,4134	0,4192
»	30	0,3656	0,6979	0,9902	0,7201	—	0,4417
»	30	0,6651	—	0,9899	0,7193	0,4152	0,4415
»	30	—	—	0,9897	0,7194	—	—
»	30	—	—	—	0,7194	—	—

Les pertes progressives indiquées par le tableau ne sont pas imputables aux creusets ; elle ne sont pas dues non plus à une perte mécanique de silice ou à la volatilisation des sels en présence et ils expliquent très bien pourquoi tous les chiffres de la première colonne du tableau V excédent légèrement la teneur réelle en silice de la quantité employée, car ils ont été obtenus en chauffant au chalumeau à gaz une demie-heure seulement.

Ces pertes peuvent aussi servir à expliquer dans une faible mesure les résultats excessivement élevés auxquels on arrive souvent dans les analyses de roche.

Les pertes qui se produisent à la fin de l'opération ne peuvent avoir qu'une importance secondaire lorsque la proportion de silice est faible ; mais quand celle-ci est élevée, comme dans les analyses de roches, elles peuvent avoir une influence sérieuse et nécessiter le chauffage au chalumeau à gaz pendant plus d'une demi-heure.

Dans l'étude qui précède, je suis entré dans des détails très minutieux, afin de donner aux chimistes qui s'occupent de recherches purement scientifiques tous les éclaircissements nécessaires et j'ai poussé mes séparations et mes calcinations plus loin que le chimiste technique ne veut ou ne peut ordinairement les amener.

Mais, dans ses points essentiels, mon étude s'adresse aussi bien à lui qu'au chimiste qui ne s'occupe que de questions purement scientifiques et je crois qu'elle peut dans bien des cas, lui aplanir la route.

RÉSUMÉ

L'opinion des chimistes qui ont les premiers traité la question se trouve pleinement confirmée ; la silice ne peut être rendue complètement insoluble au moyen d'une seule (ou de n'importe quel nombre d'évaporations), avec l'acide chlorhydrique quand on ne les fait suivre que d'une seule filtration, quelle que soit la température employée, mais deux ou plusieurs évaporations alternant avec des filtrations sont nécessaires si l'on veut obtenir des résultats satisfaisants.

On voit que l'opinion généralement acceptée que la silice qui passe dans le filtrat est entièrement introduite par l'ammoniaque ou l'acétate de soude en présence d'une notable quantité de fer ou d'alumine est inexacte. La silice est soluble à un degré appréciable dans le pyrosulfate de potasse fondu et que par conséquent lorsque les oxydes siliceux de fer et d'alumine obtenus dans l'analyse sont ensuite fondus, la silice qu'ils renferment ne reste guère indissoute que dans une faible mesure quand la masse fondue est reprise par l'eau ou par l'acide. On évite ces deux causes d'erreur en séparant en premier lieu toute la silice, ainsi qu'il est dit plus haut.

La nécessité de la calcination au chalumeau à gaz pour avoir le poids exact de la silice obtenue dans l'analyse se trouve démontrée. La conclusion opposée de Lunge et Millberg basée sur la manière différente dont paraît se comporter la silice dérivée du tétrafluorure de silicium, n'est par conséquent pas justifiée.

Détermination de l'arsenic dans le fer et l'acier

Par **M. G.-L. Norris**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, mars 1902)

La méthode qu'on emploie ordinairement pour déterminer l'arsenic dans le fer et l'acier est probablement celle de Lundin. Cette méthode, très exacte, est ennuyeuse et longue, par suite de la grande quantité d'acide sulfurique qu'il faut évaporer.

L'ancienne méthode bien connue pour le dosage de l'arsenic du cuivre qui consiste à distiller au moyen du chlorure de fer ne paraît pas avoir été appliquée au fer et à l'acier. Cette méthode publiée en premier lieu par le Dr Odling dans le *Chemical News* en 1863 a été décrite depuis avec diverses modifications par un certain nombre de chimistes.

La récente communication d'Allan Gibb (*Journ. of Soc. of Chem. Ind* 1901, 184) donne un excellent exposé de ces modifications. L'essai qu'on a fait de cette méthode pour doser l'arsenic dans l'acier a donné des résultats si satisfaisants et d'autre part, la manipulation a été si manifestement plus facile que dans toutes les autres méthodes que, depuis plus d'un an, je l'emploie exclusivement. On opère de la manière suivante : Comme il est pratiquement impossible de se procurer du chlorure de fer et de l'acide chlorhydrique exempts d'arsenic, il est nécessaire de purifier ces réactifs avant de s'en servir. 100 grammes de chlorure de fer sont dissous dans 150 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, puis additionnés de 2 grammes de zinc pur pulvérisé. Aussitôt que le zinc est dissous on fait bouillir la solution pendant environ 10 minutes, ce qui suffit pour éliminer l'arsenic. Le zinc remplit un double but ; 1° il purifie le chlorure de fer et l'acide chlorhydrique et ; 2° il sert à l'état de chlorure de zinc à élever le point d'ébullition de la solution.

On prend un flacon d'Erlenmeyer de 500 centimètres cubes, muni d'un entonnoir séparateur et d'un tube d'écoulement qui trempe dans un gobelet contenant environ 300 centimètres cubes d'eau distillée froide. Le tube d'écoulement est disposé de manière à arrêter ou à restituer au flacon la plus grande partie du chlorure de fer et de l'acide chlorhydrique qui a été distillée en excès. Dix grammes de fer ou d'acier sont pesés et introduits dans le flacon ; puis on ajoute la solution de chlorure de fer purifiée comme on l'a indiqué plus haut. On chauffe doucement jusqu'à ce que tout l'échantillon soit dissous ; on élève alors la température et on fait vivement bouillir la solution pendant environ quinze minutes.

Le chlorure arsénieux est précipité à l'état de sulfure à mesure qu'il se forme, soit aux moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré qu'on fait passer dans le gobelet plein d'eau, soit au moyen de la réaction par le sulfure de zinc qu'on aura introduit dans le gobelet avant de commencer l'essai.

On peut peser comme tel le sulfure d'arsenic, ou le faire bouillir avec 400 ou 500 centimètres cubes d'eau ; puis, une fois dissous, titrer à l'iode l'acide arsénieux obtenu (F. Platten, *Journ. of Soc. Chem. Ind.*, 1894, 234).

On peut aussi, si on préfère dissoudre le sulfure d'arsenic ; précipiter à l'état d'arséniate double, d'ammonium et de magnésium et, finalement peser à l'état de pyro-arséniate de magnésium. Le temps demandé pour la dissolution et la distillation d'un échantillon de fer ou d'acier de 10 grammes est d'environ une heure au plus et j'ai obtenu par cette méthode des résultats très exacts.

Titration du Ferro-cyanure de potassium par le Permanganate de Potasse

Par **M. B. Cruetzner**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, mars 1902, p. 426).

L'auteur estime que l'équation :

$$5\,K^4FeCy^6 + KMnO^4 + 8\,HCl = 5\,K^3FeCy^6 + 6\,KCl + MnCl^2 + 4\,H^2O,$$

ne représente qu'imparfaitement la réaction qui a lieu lorsqu'on titre le ferro-cyanure au permanganate par la méthode de Haën. Comme l'a remarqué Mohr, il se produit un trouble lorsque la titration a lieu en présence de l'acide sulfurique libre. L'auteur, jugeant que cette précipitation était due à une réaction secondaire, a recherché la composition de la substance insoluble qui s'était formée et a trouvé $K^2\,Mn\,Fe\,Cy^6 + 1\,1/2\,H^2\,O$, composition expliquée par l'équation $Mn\,SO^4 + K^4\,Fe\,Cy^6 = K^2\,SO^4 + K^2\,Mn\,Fe\,Cy^6$.

Les résultats obtenus par cette méthode de titration n'ont pas été jugés très satisfaisants.

Afin de remédier le plus possible à ces inexactitudes, il faut titrer d'abord le permanganate au ferro-cyanure de potassium pur, diluer largement la solution à titrer (1 : 100) ; il est nécessaire qu'il y ait un fort excès d'acide sulfurique. Ensuite, continuer la titration jusqu'à ce qu'on obtienne une teinte semblable à celle qu'avait donnée la titration du permanganate.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 8 décembre. M. le Président annonce la mort de MM. Dehérain, membre de la section d'Economie rurale et de M. Hautefeuille, membre de la section de chimie.

— Sur la transformation du diamant en carbone noir (charbon) pendant son oxydation et sur les changements isomériques des corps simples pendant les décompositions et combinaisons. Note de M. Berthelot.

— Sur l'irréductibilité de l'équation $y'' = 6y^2 + x$. Note de M. Painlevé.

— Sur la quantité d'hydrogène libre de l'air et la densité de l'azote atmosphérique. Note de M. Armand Gautier.

M. Gautier prétend que l'air contient 19 cent millièmes de son volume d'hydrogène, MM. Lord Raleygh et Leduc trouvent la quantité trop forte, M. Gautier maintient ses conclusions.

— Sur le développement des Péripatidés de l'Afrique Australe. Note de M. Bouvier.

— Sur quelques hémogrégarines des Ophidiens. Note de M. A. Laveran.

— De l'action interne du sulfate de cuivre dans la résistance de la Pomme de Terre au Phytophtora infestans. Note de M. Emile Laurent.

La pomme de terre est-elle susceptible de s'adapter aux sols cuprifères ? Telle était la question à résoudre. Aucune observation n'a confirmé cette hypothèse. Cependant on a pu remarquer que des tubercules qui avaient crû dans un sol auquel on avait mélangé du sulfate de cuivre présentaient quand ils étaient conservés entiers dans des bocaux ouverts, une certaine résistance à l'infection par le Phytophtera. Au contraire quand ils étaient coupés ils s'infectaient comme les autres.

— M. Berthier soumet au jugement de l'Académie une note intitulée : « Photographie électrolytique ; nouveau procédé physique pour obtenir des images photographiques ».

— Ouverture d'un pli cacheté, déposé en 1893. Note de MM. Chapoteaux et Giraud, renfermant une note « sur la préparation du gaiacol et du créosol purs au moyen de la créosote de hêtre.

— M. le Secrétaire Perpétuel signale un Ouvrage de MM. Retzius et Fürst et deux brochures de M. Vandeuren.

— Observations de la nouvelle comète Giacobini (d–1902), faites à l'Observatoire de Paris. Note de MM. Bigourdan, Fayet et Salet.

— Sur les propriétés du plan au point de vue de l'*Analysis situs*. Note de M. Combebiac.

— Sur une formule sommatoire dans la théorie des fonctions à deux variables. Note de M. Martin Krause.

— Sur une chambre noire pour la photographie trichrome. Note de M. Prieur.

— Sur les électrodes bipolaires à anode soluble. Note de MM. A. Brochet et Barillet.

Les électrodes bipolaires à anode soluble, à la question d'intensité près, déforment le flux de courant de la même façon que celles à anode insoluble, en vertu de phénomènes importants de polarisation. La bonne utilisation des électrodes bipolaires exige que celles-ci forment cloison étanche, les espaces réservés à la circulation du liquide devant être aussi restreints que possible pour éviter les pertes par dérivation considérables même avec les anodes solubles.

— Sur le chlorure thallique. Note de M. V. Thomas.

Le trichlorure de thallium peut exister à l'état anhydre, en le desséchant dans le vide, sans qu'il y ait perte de chlore. Il est cristallisé en lamelles hexagonales facilement solubles dans l'eau et la plupart des dissolvants habituels. Les chlororomures thalliques existent également, ils sont caractérisés par ce fait qu'ils perdent dans le vide en même temps du chlore et du brome.

— Sur le métaphosphate manganique violet de Gmelin. Note de M. Ph. Barbier.

Gmelin en étudiant l'action de l'acide phosphorique concentré et fortement chauffé sur le bioxyde de manganèse, a observé la formation de deux phosphates, l'un soluble et l'autre insoluble. Ce dernier qui n'a pas été analysé a été considéré par ce chimiste comme un métaphosphate. Une étude plus approfondie de ce corps a démontré que c'était bien un métaphosphate et qu'on devait le considérer comme un hexamétaphosphate manganique.

— Dérivés d'addition du cyclohexène. Note de M. Brunel.

Traité en solution éthérée par de l'iode en présence d'oxyde jaune de mercure, le cyclohexène donne une iodhydrine d'un cyclohexanediol, qui cristallise en gros prismes orthorhombiques fusibles à 41-42°. Si au lieu d'opérer en solution éthérée on opère en solution alcoolique on obtient l'éther oxyde de l'iodhydrine correspondant à l'alcool employé. Avec l'alcool méthylique il se forme l'éther oxyde méthylique qui est un liquide huileux de densité égale à 1,565 à + 14° et distillant à 114° pour 49 millimètres, le dérivé éthylique a une densité de 1,484 à 15° et bout à 118° pour 47 millimètres. Soumis à l'action soit du protochlure d'iode, soit du chlorure mercurique et de l'iode le cyclohexane donne l'orthohloroiodocyclohexène à odeur camphrée de densité égale à 1,7608 à + 14° et distillant à 117-118° sous 14 millimètres.

— Sur un dichlorhydrate et un dibromhydrate de cadinène et un cadinène régénéré dextrogyres. Note de M. Grimal.

Par distillation fractionnée de l'essence de *Cedrus Atlantica* un cadinène dextrogyre a été isolé. Ce terpène bout à 273–275° sous la pression ordinaire. Sa densité est 0,9224 à + 15°, son indice de réfraction à 20° C. 1,5107 et son pouvoir rotatoire à 20° $(\alpha)_D = + 48°7$. Il donne un dichlorhydrate fusible à 117°-118° dont le pouvoir rotatoire est de + 8°,55 en solution chloroformique ; chauffé en solution dans l'acide acétique glacial et avec de l'acétate de sodium fondu, il régénère le cadinène dextrogyre.

— Sur l'essence de vétyver. Note de MM. Genvresse et Langlois.

L'essence de vétyver soumise à la distillation par entraînement au moyen de la vapeur d'eau donne des hydrocarbures.

1° Le *Vétyvène* $C^{15} H^{24}$, inodore, de densité égale à 0,932 à + 20° bouillant à 262-263° pour 740 millimètres, ayant un pouvoir rotatoire droit égal à + 18°,19' à + 15'.

2° Une huile plus lourde que l'eau qui, soumise à la saponification, fournit un alcool $C^{25}H^{26}O$ sans odeur, de densité égale à 1,011 à + 20° bouillant à 169°-170° sous 15 millimètres et déviant à droite le plan de polarisation de la lumière $(\alpha)_D = + 53°, 43'$ à + 20°.

3° Un résidu qui n'a pas passé à la distillation qui est composé de l'alcool ci-dessus le vétyvénol et d'un acide indéterminé.

— Sur la mue, l'excrétion et la variation du rein chez les Poules carnivores de seconde génération. Note de M. Houssay.

— Formation de la chlorophylle dans l'air raréfié et dans l'oxygène raréfié. Note de M. Jean Friedel.

Il résulte de cette note que c'est l'insuffisance d'oxygène, et non l'accumulation du gaz carbonique qui entraîne la formation de la chlorophylle.

— Sur quelques nouveaux Infusoires fossiles. Note de M. B. Renault.

— De l'immunisation de la Laitue contre le Meunier. Note de M. Marchal.

Il est possible par voie d'absorption de substances fongicides et, tout particulièrement du sulfate de cuivre de conférer aux jeunes laitues une véritable immunité contre le *Bremia Lactucæ*.

— Quelques observations minéralogiques faites sur les produits de l'incendie de Saint-Pierre à la Martinique. Note de M. A. Lacroix.

— Sur les terrains paléozoïques de l'Oued Saoura et du Gourara. Note de M. Gautier.

— Sur l'appréciation économique des améliorations culturales. Note de M. Rabaté.

— Sur l'application des engrais chimiques à la culture de la vigne dans les terrains calcaires de Charentes. Note de MM. Guillon et Gouirand.

1° Les engrais chimiques appliqués à la culture de la vigne ne produisent pas d'effets immédiats ; on peut donc les répandre à une époque quelconque.

2° Les engrais potassiques donnent, dans les terrains calcaires des Charentes, les meilleurs résultats : les engrais phosphatés viennent ensuite et, en dernier lieu, les engrais azotés.

3° Le fumier de ferme s'y montre comme un engrais de premier ordre.

4° L'analyse chimique du sol ne donne pas d'indications suffisantes pour la nature des engrais à appliquer ; une expérience poursuivie pendant plusieurs années est seule capable de guider le choix des viticulteurs.

— Sur quelques Graminées exotiques employées à l'alimentation (Eleusine, Paspale, Pénicillaire, Sorgho, Tef). Note de M. Balland.

— Sur les crépuscules rouges observés à Athènes dans les mois d'Octobre et Novembre. Note de M D'Eginitis.

— M. Troost est nommé membre de la commission de contrôle de la circulation monétaire au Ministère des Finances.

Séance du 15 décembre. Sur la présence de l'argon, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène dans le gaz des fumerolles du Mont-Pelé à la Martinique. Note de M. Moissan.

— Sur la stabilité de l'équilibre et les variables sans inertie. Note de M. P. Duhem.

— Expériences sur la durée du pouvoir germinatif des graines conservées dans le vide. Note de M. Emile Laurent.

Dans la conservation du pouvoir germinatif des graines en atmosphère confinée, il convient de distinguer, une action propre à l'oxygène et une autre spéciale à l'anhydride carbonique. La cessation presque complète des phénomènes respiratoires chez les graines à la suite d'une dessiccation intense doit donc favoriser doublement le pouvoir germinatif des graines.

— M. le Général Bassot présente à l'Académie, au nom du Bureau de Longitudes, l'Annuaire pour l'an 1903, dans lequel se trouve une intéressante notice de M. Redon sur les étoiles filantes et les comètes.

— M. Delaurier adresse une note ayant pour titre : « Recherches sur la navigation aérienne ».

— MM. Brunhes et David soumettent au jugement de l'Académie, un mémoire intitulé : « Etudes des anomalies du champ magnétique terrestre sur le Puy-de-Dôme.

— M. Girod adresse un mémoire « Sur une méthode de transposition en musique. »

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Un ouvrage, en trois volumes, ayant pour titre : « La mécanique à l'Exposition de 1900.

2° Les cahiers 16 et 17 du service géographique de l'armée intitulés : « Matériaux d'étude topologique pour l'Algérie et la Tunisie (3e série) et Rapports sur les travaux exécutés en 1901.

— Perturbations indépendantes de l'excentricité. Note de M. Jean Mascart.

— Observations de la comète Giacobini (1902 d) faites à l'Observatoire de Besançon avec l'équatorial coudé. Note de M. Chofardet.

— Sur l'intégration d'une équation aux dérivées partielles du second ordre, du type hyperbolique, à plus de deux variables indépendantes Note de M. R. d'Adhémar.

— Procédé de séparation électrique de la partie métallique d'un minerai de sa gangue. Note de M. Negreano.

Ce procédé consiste à projeter sur une plaque métallique, dans laquelle on a coupé un disque central, et réuni les deux pièces aux pôles d'une machine de Wimshurst, la poudre résultant du minerai de façon qu'elle traverse avec frottement les trous très fins d'un disque en bois.

— Sur le fluorure d'aluminium. Note de M. Baud.

Le fluorure d'aluminium hydraté obtenu par le procédé de Ste-Claire Deville ne perd complètement son eau que lorsqu'on le chauffe au rouge vif dans un courant d'hydrogène mais les rendements sont mauvais par suite d'une décomposition partielle. La chaleur de formation de ce corps est égale à 498,98 cal.

— Action du chlorure de bore sur le gaz ammoniac. Note de M. Joannis.

L'action du chlorure de bore sur l'ammoniac a été l'objet de diverses recherches qui ont donné des résultats très différents. Pour étudier cette action l'auteur a fait réagir le chlorure de bore sur de l'ammoniac liquéfié et maintenu entre — 50° et — 70°. Il s'est formé du chlorure d'ammonium et de l'amidure de bore. Si la température s'élève de l'ammoniac se dégage et il y a production d'imidure de bore $Bo^2 (AzH)^3$ qui a déjà été obtenu par MM. Stockes et Blick en chauffant à 120° du sulfure de bore ammoniacal.

— Sur un phosphate ammoniaco-manganique violet. Note de M. Ph. Barbier.

Lorsqu'on fait réagir à chaud le phosphate diammonique sur le bioxyde de manganèse puis de l'acide phosphorique sirupeux jusqu'à ce que les substances aient une belle coloration violette on obtient un produit pulvérulent qui est un dipyrophosphate ammoniaco-manganique.

— Séparation des alcalis et du peroxyde de manganèse. Note de M. Baubigny.

En résumé pour éliminer les alcalis du précipité de peroxyde de manganèse qui se forme par l'action du persulfate, il faut laver le peroxyde, débarrasser les eaux-mères acides par lavage à l'eau et avec un sel ammoniacal (le nitrate de préférence).

— Sur la diffusion de l'arsenic dans la nature. Note de M. F. Garigou.

L'arsenic est disséminé dans les trois règnes de la nature. On le trouve en effet partout d'après les recherches de l'auteur qui remonteraient à 30 ans.

— Observations de M. Armand Gautier sur la précédente note.

M. Gautier fait remarquer que chez les animaux l'arsenic se localise sous la peau et dans les glandes annexes. Du reste il est très important de constater la pureté des réactifs employés et ensuite de se tenir en garde contre l'existence de l'arsenic dans le verre que l'on emploie.

— Sur l'aldéhyde-p-benzène-azobenzoïque et ses dérivés. Note de M. Freundler et de Laborderie.

Pour éviter la séparation des deux acétals mixte et symétrique qui est nécessaire dans la préparation de l'aldéhyde-p benzène azobenzoïque par le procédé déjà indiqué (*C. R.* CXXXIV, p. 1359) on a essayé de condenser l'azobenzène avec l'aldéhyde p-aminobenzoïque. Cette dernière aldéhyde étant difficile à manier, on a employé l'acétal, mais on n'a pu obtenir ce corps, c'est a l'oxime préparé par la méthode de Gabriel que l'on a eu recours. L'oxime condensé avec le nitrosobenzène a donné la p-benzène-benzaldoxime fusible à 143°. Traitée par HCl et azotite de sodium cette aldoxime donne des produits secondaires qui rendent très difficile la purification de l'aldéhyde.

Oxydée, l'aldéhyde p-benzène-azobenzoïque donne un acide déjà décrit et fondant à 238°. Chauffée à 180° avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, elle donne naissance a un peu d'acide p-benzène-azocinnamique qui est un corps qui cristallise en parcelles rosées fusibles à 245° Cet acide fournit avec le perchlorure de phosphore un chlorure, qui à son tour à été transformé en une amide fusible à 228-229°, en éther méthylique fusible à 145° et en éther éthylique fondant à 101-102°.

— Sur l'acide oxybenzylphosphinique. Note de M. Marie.

L'acide oxybenzylphosphinique préparé par Fossek peut s'obtenir par l'action du brome sur l'acide $PO^2H^3C^6H^5CHO$, ou bien par l'action de l'acide PO^3H^3 sur la benzaldéhyde à une température de 100-110°. L'acide ainsi obtenu est identique à celui préparé par Fossek.

— Sur une nouvelle méthode de chloruration des carbures aromatiques. Note de MM. Seyewetz et Biot.

Le chlorure plombico-ammoniacal est chauffé soit en tube scellé, soit à la température d'ébullition, avec l'hydrocarbure. On obtient le chlorure en ajoutant à une solution aqueuse de chlorure de plomb préparée en faisant passer un courant de chlore sur du chlorure de plomb en suspension dans l'acide chlorhydrique jusqu'à solution de ce chlorure du chlorure d'ammonium.

— Grégarine cœlomique chez un Coléoptère. Note de M. L.-F. Blanchard.

— Sur l'évolution de l'acrosome dans la spermatide du notonecte, etc. Note de MM. Pantel et de Sinety.

— La téléomitose chez l'Amœba Gleichenii (Dujard). Note de M. Dangeard.

— Sur la photosynthèse en dehors de l'organisme. Note de M. Luigi Macchiati.

Cette note confirme les recherches de M. Jean Friedel qui ont démontré que la production de la protosynthèse en dehors de l'organisme était due à un enzyme.

— La maturation des graines et l'apparition de la faculté germinative. Note de M. P. Mazé.

Les graines qui germent très mal au moment où elles sont cueillies, acquièrent rapidement la faculté de germer lorsqu'on les dessèche plus ou moins rapidement.

— Sur le rôle des tourbillons dans l'érosion éolienne. Note de M. Brunhes.

— Sur le courant et le littoral des Landes. Note de M. Fabre.

— Sur l'origine de la coupure transversale de la Kosva (Oural du Nord). Note de M. Louis Duparc.

— Sur des gites de phosphate de chaux de la craie à Belemnites, fermés avant le soulèvement du Bray. Note de M. de Mercey.

— Sur l'origine des lapiaz et leur relation avec les abîmes et l'hydrologie souterraine des calcaires. Note de M. Martel.

— Influence des agents de catalyse sur le fonctionnement de l'organisme : spermine, cérébrine, et chloradrénal. Note de Al. de Pœhl.

— Maladies de la déminéralisation organique. Anémie plasmatique. Note de M. Alb. Robin.

— M. de Viviès adresse une note ayant pour titre « Théorème du point symétrique et quelques-unes de ses conséquences.

Séance du 22 décembre. — Cette séance est consacrée à la distribution de prix. Après le discours d'usage prononcé par M. Bouquet de la Grye président, il est procédé à la proclamation des Lauréats.

Géométrie : *Grand prix des sciences mathématiques.* — M. Vessiot ; mention très honorable, M. Jean Le Roux.
Prix Bordin. — Mention honorable, M. de Tannenberg.
Prix Francœur. — M. Emile Lemoine.
Prix Poncelet. — M. Maurice d'Ocagne.

Mécanique : *Prix extraordinaire de six mille francs.* — Le prix est partagé entre MM. Romazotti et Driencourt.
Prix Montyon. — M. le commandant Hartmann.
Prix Plumey. — M. le colonel Renard.

Astronomie : *Prix Guzman.* — Non décerné.
Prix Lalande. — M. Trépied.
Prix Valz. — M. Hartwig.
Prix Damoiseau. — M. Gaillot.
Prix Janssen. — M. le Comte Aymar de la Baume Pluvinel ; encouragement, M. Jean Binot.

Géographie et navigation : *Prix Binoux.* — Partagé entre MM. Claude, Marcel Monnier, Delpeuch.

Physique : *Prix Hébert.* — M. Guilbert.

Statistique : *Prix Montyon.* — MM. Bordas et Duchaussoy ; mentions exceptionnellement honorables : MM. Liétard, Dislère, Peyroux. Mentions : MM. Leroy, Mayet, Passerat, Trousseau, Anonyme.

Chimie : *Prix Jecker.* — M. Rosensthiel.

Minéralogie et Géologie. — *Prix Fontannes.* — M. de Grossouvre.

Géographie physique : *Prix Gay.* M. le colonel Berthaut.

Botanique : *Prix Desmazières.* — M. Roland Thaxter.
Prix Montagne. — M. Vuillemin.

Anatomie et zoologie : *Prix Savigny.* — Non décerné.
Prix Thore. — M de Sinéty.
Prix Vaillant. — Non décerné.

Médecine et chirurgie : *Prix Montyon.* — MM Dejerine, Roger et Ravaut. Mentions : MM. Commenge, Comby et Guillemonat. Citations : MM. Bodin, Griffon, Fournier, Guérin et Cassaët.
Prix Barbier. — MM. Grimber et Le Dentu.
Prix Bréant. — M. Imbeaux.
Prix Godard. — M. Loisel.
Prix Bellion. — M. Lereboullet.
Prix Mège. — M. Clerc.
Prix Lallemand. — Mlle Pompillian et M. Hauser.
Prix Larrey. M. Triaire. Mention M. Romary.

Physiologie : *Prix Montyon.* — N'est pas décerné.
Prix Philipeaux. — M. Bonnier.
Prix Serres. — M. Marchal.
Prix Pourat. — M. Tissot.
Prix Martin-Damourette. — M. Blondel de Joigny.

Prix généraux : *Médaille Lavoisier.* — M. Cannizzaro.
Médaille Berthelot. — MM. Rosensthiel, Muet, Clerc, Imbeaux, Bordas, Deslèse, Peyroux, Grimbert, Mme Curie, MM. Grignard, Fosse et Marquis.
Prix Montyon (Arts insalubres). — M. Boucher.
Prix Wilde. — M. Schulhof
Prix Cahours. — Partagé entre MM. Fosse, Grignard et Marquis.
Prix Tchihatchef. — M. Sven Hedin.
Prix Delalande Guérineau. — M. Gonnessiat.
Prix Jérôme Ponti. — M. André Tournouër.
Prix Houllevigue. — M. Teisserenc de Bort.
Prix Saintour. — Partagé entre MM. Riquier et Minet.
Prix Gegner. — Mme Curie.
Prix Trémont. — M. Frémont.
Prix fondé par Mme la Marquise De Laplace. — M. Aubrun.
Prix Félix Rivot. — MM. Aubrun, Niewenglowski, Barillon et Bénézit.

Séance du 29 décembre. — M. Mascart est nommé vice président pour l'année 1903. MM. Bornet et Maurice Lévy sont réélus membres de la Commission centrale administrative pour 1903.

— Sur la présence de l'argon dans les gaz de la source Bordeu à Luchon et sur la présence du soufre libre dans l'eau sulfureuse de la grotte et dans les vapeurs de humage. Note de M. Moissan.

La composition du gaz de la source de Bordeu est la suivante :

Formène	1,22
Argon	2,56
Azote	96,22

L'eau de la source de la grotte contient du soufre provenant : 1° de la combustion lente de l'hydrogène sulfuré, 2° de la réaction d'une petite quantité d'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré enfin 3° de la vaporisation du soufre en solution dans l'eau ce qui explique sa présence dans la vapeur sortant des tubes de humage.

— Sur une nouvelle préparation de l'hydrure de silicium Si^2H^6. Note de M. Moissan.

Il suffit de traiter le siliciure de lithium Si^2Li^6, par l'acide chlorhydrique concentré pour obtenir l'hydrure de silicium Si^2H^6.

— Cultures expérimentales dans la région méditerranéenne, modifications de la structure anatomique. Note de M. Gaston Bonnier.

Des conditions nécessaires pour qu'un fluide soit en équilibre. Note de M. Duhem.

— Sur la vitesse avec laquelle les différentes variétés de rayon X se propagent dans l'air et dans différents milieux. Note de M. R. Blondlot.

La vitesse de propagation des différentes variétés de rayons X dans les différents milieux est égale à celle de la lumière dans l'air.

— Sur le pouvoir germinatif des graines exposées à la lumière solaire. Note de M. Emile Laurent.

En résumé la lumière solaire exerce sur les semences des plantes supérieures, à l'état de graines nues ou de fruits secs, une action nuisible qui se manifeste d'abord par un retard dans la germination, puis par la mort des embryons. En général les graines assez volumineuses ou a téguments clairs sont moins sensibles à la radiation que les petites, surtout celles munies d'enveloppes foncées.

— Notice sur M. Millardet par M. Bornet.

M. Millardet membre correspondant de l'Académie pour la section de botanique décédé le 15 décembre était né en 1838 à Montmirey-la-Ville (Jura). Après avoir conquis le grade de licencié ès-sciences naturelles, il alla travailler en Allemagne, publia un grand nombre de mémoires et fut nommé professeur suppléant à Strasbourg, puis chargé de cours à Nancy et enfin en 1896, professeur titulaire de botanique à la Faculté des Sciences de Bordeaux. M. Millardet est surtout connu par ses travaux sur les vignes américaines et sur le mildiou. C'est lui qui indiqua l'emploi de la bouillie bordelaise pour le traitement de cette maladie.

— Anomalies du champ magnétique terrestre sur le Puy-de-Dôme. Rapport de M. Bouquet de la Grye sur le mémoire de MM. Brunhes et David.

— Nouvelles observations sur les éruptions volcaniques à la Martinique. Note de M. Lacroix.

— Observations de la comète *d* (1902) faites à l'observatoire d'Alger (équatorial coudé de 0,318 m. d'ouverture) par MM. Rambaud et Sy.

— Sur les fonctions entières. Note de M. Hadamard.

— Remarque relative à ma note « sur la représentation approchée des fonctions. Note de M. Stekloff.

— Sur la formule fondamentale de Dirichlet qui sert à déterminer le nombre des classes de formes quadratiques binaires définies. Note de M. Lerch.

— Une application de la théorie des résidus au prolongement analytique des séries de Taylor. Note de M. Ernst Lindelöf.

— Sur une représentation plane de l'espace et son application à la statique graphique. Note de M. Mayor.

— Etude de la magnétofriction du faisceau cathodique. Note de M. H. Pellat.

— Sur l'émanation du phosphore. Note de M. Eugène Bloch.

La conductibilité de l'air sec qui a passé sur le phosphore est due à des ions de très faible mobilité qui servent de noyaux de condensation à la vapeur d'eau même non saturante. Il faut réserver pour l'instant la question de savoir par quel mécanisme chimique ces ions sont produits, et si leur formation est liée à celle d'un composé défini tel que l'ozone ou un oxyde de phosphore, où bien s'il s'agit d'une simple modification de l'oxygène.

— Sur l'effet Hall et la mobilité des ions d'une vapeur salée. Note de M. Georges Moreau.

— Sur un nouvel accumulateur électrique. Note de M. Tommasi.

— Sur les spectres de flammes. Note de M. C. de Watteville.

— Sur la proportion de l'hydrogène dans l'air atmosphérique. Note de M. Leduc.

— L'auteur ne change rien à ses précédentes conclusions au sujet de la proportion d'hydrogène contenu dans l'air, malgré les remarques de M. Gautier.

— Etude thermique de l'acide métaphosphorique. Note de M. H. Giran.

La chaleur de formation de l'acide métaphosphorique calculée à partir de ses éléments est égale à :

$$P + O^3 + H = PO^3H \text{ sol.} \dots + 224{,}88 \text{ cal.} - \text{dis.} \dots + 234{,}64.$$

L'acidité de cet acide a été trouvée égale à + 63,03 cal. pour la soude.

— Sur quelques sources de gaz minérales. Note de M. Moureu.

Les diverses sources examinées provenant de la région pyrénéenne très riche en azote renferment de l'argon, la source d'Eaux-Bonnes contient, en outre ; de l'hélium.

— Sur les cryolithes, notes de M. Baud.

La connaissance de la chaleur de formation de la cryolithe sodique et de celle du fluorure d'aluminium anhydre sont indispensables lorsqu'on veut, dans la métallurgie de l'aluminium, calculer la quantité d'énergie électrique nécessaire pour décomposer la cryolithe. La chaleur de formation de cette dernière a été trouvée égale à + 39,70 cal. Celle de la cryolithe potassique est à 87,80 cal.

— Sur une nouvelle méthode de dosage volumétrique de l'hydroxylamine. Note de M. Simon.

Cette méthode est fondée sur l'action particulière exercée par le permanganate de potassium sur l'oxalate d'hydroxylamine. L'action se passe en deux phases. Dans la première phase l'hydroxylamine seule est attaquée donnant 3 volumes d'azote et 1 volume d'oxyde azoteux.

$$2MnO^2K + 4(C^2O^4H^2(2AzH^2OH) = 2C^2O^4Mn + 2C^2O^4KH + Az^2O + 6Az + 15H^2O.$$

Dans la seconde phase en présence de l'acide sulfurique, l'acide oxalique est oxydé. Pratiquement,

la liqueur à doser étant neutre, c'est-à-dire ne colorant en rose ni l'héblionthine, ni la phtaléine, on ajoutera un excès arbitraire, mais suffisant, d'oxalate disodique et l'on versera le caméléon jusqu'à coloration rose persistante. Le poids de l'hydroxylamine se déduira du volume de caméléon à l'aide de la formule :

$$p = 4 \frac{n\theta}{1000} \times 33 = \frac{132n\theta}{1000}$$

n désigne le nombre de centimètres de la solution de caméléon au titre θ mol. employés pour décomposer l'hydroxylamine.

— Sur les procédés de fabrication des armes à l'époque du bronze. Note de M. Osmond.

L'examen microscopique d'un fragment d'épée de l'âge de bronze démontre que le métal a été recuit à assez basse température après forage, de cette manière on arrivait certainement à diminuer la fragilité du bronze coulé et à conserver aux épées une partie de la rigidité due à l'écrouissage.

— Sur la composition et la constitution des hydrates sulfhydrés. Note de M. de Forcrand.

La composition de ces hydrates a été déterminée pour deux d'entre eux au moyen de la chaleur de formation, pour l'hydrate sulfhydré du chloroforme en particulier on a trouvé + 47 cal. On en déduit pour

$$H^2S \quad Q' = + \frac{47}{2} = + 23,50 \text{ cal.}$$

Avec la formule de Clapeyron on trouve Q = 24,27 cal. soit en moyenne 23,89 cal. Avec ces données on trouve que le nombre des molécules d'eau contenues dans l'hydrate est égale à 19 environ, d'où la formule brute $CHCl^3 + 2H^2S + 19$ ou $20H^2O$. Comme l'hydrate simple d'hydrogène sulfuré est :

$$H^2S + 6H^2O$$

on a :

$$(CHCl^3 + 7H^2O) + 2(H^2S + 6H^2O) \text{ ou } (CHCl^3 + 8H^2O) + 2(H^2S + 6H^2O).$$

Il est très probable que tous les hydrates sulfurés étudiés ont pour formule :

$$(M + 7 \text{ ou } 8H^2O) + 2(H^2S + 6H^2O).$$

— Sur le dibromure de métho-éthénylbenzène. Note de M. Tiffeneau.

L'action de la potasse alcoolique sur le dibromométho-éthénylphène donne un composé bromé bouillant vers 105°-106° sous 9 millimètres (d_0 = 1366) et répondant à la formule :

$$C^6H^5 - C(CH^3) = CHBr. \text{ (}\alpha\text{-méthyl-}\omega\text{-bromostysolène).}$$

La potasse fondue à 180° lui enlève HBr et le transforme en phénylallylène bouillant à 181-185°, transformation assez remarquable puisqu'une chaine ramifiée devient linéaire $C^6H^5C \equiv C - CH^3$. L'action du magnésium sur l'ω-bromostysolène donne un dérivé magnésien du 1 : 4 diphénylbutadiène, du phénylacétylène et du styrolène. L'α-méthyl-ω bromostyrolène donne dans les mêmes conditions du 2 : 5 diphenyl — 2 : 4 butadiène fusible à 138°C des carbures C^9H^8 à odeur de phénylallylène et des carbures C^9H^{10} provenant de leur hydrogénation.

— Sur la synthèse d'un carbure aromatique dérivé du camphre. Note de M. Chabrié.

Le chlorure de camphre traité en solution benzénique par du chlorure d'aluminium à donné lieu à la production de divers corps qui ont été séparés par distillation fractionnée. Une partie passant à 305°-325° a été soumise à une nouvelle distillation fractionnée, à 315° il est passé un liquide à peine coloré répondant à la formule $C^{16}H^{18}$.

— Sur une méthode de transformation de dérivés monochlorés et monobromés des hydrocarbures en dérivés monoiodés. Note de M. Bodroux.

Si on traite par l'iode une solution éthérée d'un chlorure ou bromure alcoylmagnésien il se produit un iodure alcoolique correspondant et un sel double de magnésium. Cette réaction qui donne de bons rendements est générale et s'applique aussi aux dérivés benzéniques.

— Sur la décomposition de quelques acides organiques di-et-tribasiques. Note de MM. Œchsner de Coninck et Raynaud.

Cette note a pour objet l'étude de la décomposition de certains acides chauffés en présence de glycol ou de glycérine ou d'acide sulfurique. On obtient des acides moins riches en carbone, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et des aldéhydes.

— Sur la nature des composés azotés qui existent dans le sol à différentes profondeurs. Note de M. G. André.

— L'hermaphrodisme normal des poissons Note de M. Louis Roule.

— Variations organiques chez les poules carnivores de seconde génération. Note de M. Houssay.

— Sur l'origine du Nebenkern et les mouvements nucléiniens dans le spermacetide de *notonecta glauca*. Note de MM. Pantel et de Sinety.

— Les Otocystes des Annélides Polychètes. Note de M. Pierre Fauvel.

— Sur des émissions nucléaires observées chez les Protozoaires. Note de MM. Conte et Vaney.

Le noyau participe directement à la formation des grains de zymogène et des productions ergatoplasmiques et par suite, il a un rôle d'une haute importance dans le phénomène de la digestion, aussi bien intra qu'extracellulaire.

— Le bois intermédiaire. Note de M. Paul Vuillemin.

— Influence de l'aldéhyde formique sur la végétation de quelques algues d'eau douce. Note de M. Bouilhac

L'aldéhyde formique peut servir d'aliment au *Nostoc* et à l'*Anabœna* cultivés dans une solution nutritive assez peu éclairée pour que ces plantes, ne conservant plus la propriété de décomposer l'acide carbonique, soient obligées de vivre aux dépends d'une matière organique. Une certaine quantité de lumière est nécessaire pour permettre au *nostoc* et à l'*anabœna* de polymériser l'aldéhyde formique et le minimum de cette quantité de lumière est très voisin de celui qui est nécessaire à ces plantes pour décomposer l'acide carbonique aérien.

— Sur la végétation du lac Pavin. Note de M. Bruyant.

— Sur une forme conidienne du champignon du Black Rot· Note de M. Delacroix.

— Sur quelques rapprochements entre la genèse des gîtes métallifères et la Géologie générale. Note de M. de Launay.

— Sur l'âge des formations volcaniques anciennes de la Martinique. Note de M. Giraud.

— Sur la découverte d'un nouveau massif granitique dans la vallée de l'Arve, entre Servoz et les Houches. Note de MM. Haug. Lugeon et Corbin.

— La cryogénine dans la fièvre. Note de M. Carrière.

— M. Mascart communique à l'Académie des observations qu'il a reçues sur l'abandon par les oiseaux du pays atteints par le choléra.

— M. Marcel Guedras, adresse une note sur le lithopone.

Séance du 5 janvier 1903. — Etat de l'Académie des sciences au 1er janvier 1905.

Sciences mathématiques, géométrie. — MM. Jordan, Poincaré, Picard, Appell, Painlevé, Humbert.

Mécanique. — MM. Levy (Maurice), Boussinesq, Deprez (Marcel), Sarrau, Léauté, Sebert.

Astronomie. — MM. Janssen, Lœwy, Wolf, Calandreau, Radau, Deslandres.

Géographie et navigation. — MM. Bouquet de la Grye, Grandidier, De Bussy, Bassot, Guyon, Hatt.

Physique générale. — MM. Mascart, Lippmann, Becquerel, Potier, Violle, Amagat.

Sciences physiques, Chimie. — MM. Troost, Gautier, Moissan, Ditte, Lemoine, Haller.

Minéralogie. — MM. Fouqué, Gaudry, Bertrand, Levy, Lapparent (de), N...

Botanique. — MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prillieux, Zeiller.

Economie rurale. — MM. Schloesing, Chauveau, Duclaux, Muntz, Roux, N...

Anatomie. Zoologie. — MM Ranvier, Perrier, Chatin, Giard, Delage, Bouvier.

Médecine et Chirurgie. — MM. Marey, Bouchard, Guyon, Arsonval (d'), Lannelongue, Laveran.

Secrétaires perpétuels. — MM. Darboux et Berthelot.

Académiciens libres. — MM. Freycinet (de), Haton de la Goupillière, Cailletet, Bischoffsheim, Brouardel, Laussedat, Carnot, Rouché, Picard, N...

Associés étrangers. — MM. Kelvin (lord), Lister, Newcomb, Stokes, Suess, Hooker, Schiaparelli, N...

Correspondants. Sciences mathématiques. Géométrie. — MM. Salmon, Schwartz, Klein, Cremona, Méray, Zeuthen, Mittag-Leffler, Lipschitz, Dedekind, N...

Mécanique. — MM. Sire, Considère, Amsler, Vallier, Gibbs, Boltzmann, Dwelshauvers-Déry, Bazin, Duhem, Zeuner.

Astronomie. — MM. Struve, Lockyer, Huggins, Stephan, Hall, Langley, Auwers, Rayet, Perrotin, Backlund, Gill, Bakhuyzen (Van de Sande), Christie, André, Baillaud, N...

Géographie et Navigation. — MM. Teffé (de), Grimaldi, Nansen, Helmert, Colin, Bienaymé Normand, Davidson, Oudemans.

Physique générale. — MM. Crova, Rayleigh (lord), Bichat, Blondlot, Hittorf, Van der Waals, Michelson, Gouy, N..., N...

Sciences Physiques. Chimie. — MM. Williamson, Lecoq de Boisbaudran, Reboul, Bæyer (von), Roscoë, Cannizzaro, Ramsay, Mendeleef, Fischer (Emile), Sabatier.

Minéralogie. — MM. Gosselet, Geikie, Richthofen (de), Tschermak, Depéret, Rosenbusch, Peron, Zittel (von), Œhlert, Klein.

Botanique. — MM. Clos, Sirodot, Grand'Eury, Masters, Treub, Schwendener, Pfeffer, Strasburger, N..., N...

Economie rurale. — Lechartier, Houzeau, Arloing, Pagnoul, Gayon, Kuehn, Winogradski, Yermoloff, Laurent, N...

Anatomie et Zoologie. — MM. Agassiz, Fabre, Sabatier, Retzius, Bergh, Lankester, Lortet, Maupas, Van Beneden, N...

Médecine et Chirurgie. — MM. Lépine, Hergott, Engelmann, Leyden (von), Mosso, Burdon-Sanderson, Zambaco, Czerny, N..., N...

Académiciens à remplacer. — MM. Hautefeuille, Dehérain, Damour, Virchow.

Correspondants à remplacer. — MM. Fuchs, Schiaparelli, Rowland, Amagat, Aghard, Millardet, Gilbert, Kowalevsky, Ollier, Laveran.

— A propos de la composition du gaz des fumerolles du Mont-Pelé. Remarques sur l'origine des phénomènes volcaniques. Note de M. Armand Gautier.

L'auteur prétend d'après ses travaux sur les roches que l'on peut très bien expliquer les phénomènes volcaniques par la décomposition des roches ignées qui, surchauffées dégagent de la vapeur d'eau et autres gaz.

— Nouvel examen des objections de M. A. Leduc relatives à la proportion d'hydrogène aérien, par M. Armand Gautier.

M. Gautier ne veut pas admettre les conclusions de M. Leduc sur la proportion d'hydrogène dans l'air.

— De l'emploi du stéréoscope en topographie et en astronomie. Note de M. le Colonel Laussedat.

— M. Eug. Rouché présente à l'Académie le 2[e] volume de l'*Analyse Infinitésimale* qu'il a publiée en collaboration avec M. Lucien Lévy.

— Sur quelques faits d'endomorphisme observés dans les ruines de St-Pierre à la Martinique. Note de M. Lacroix.

— Sur les fonctions universelles dans l'espace. Note de M. Korn.

— Sur une classification nouvelle des modes de représentation nomographique des équations à un nombre quelconque de variables.

— Nouvelle méthode d'essai des rails. Note de M. Frémont.

— Sur une représentation plane de l'espace et son application à la statique graphique. Note de M. Mayor.

— Sur la cohésion diélectrique des gaz. Note de M. E. Bouty.

— Sur le travail statique du muscle. Note de M Ch. Henry.

— Sur la valeur des éléments magnétiques au 1[er] janvier 1903. Note de M. Moureaux.

— Activité de quelques sels des terres rares comme excitateurs d'oxydation. Note de M. André Job.
L'acétate céreux mis dans une solution d'hydroquinone donne lieu, au bout d'un certain temps, à la production de quinhydrone. L'acétate de lanthane produit un effet analogue, ce qui permet de conclure qu'il existe un peroxyde de lanthane.

— Sur deux nouvelles méthodes de synthèse des acides oxyphosphiniques. Note de M. Marie.
Ces deux méthodes consistent, l'une à chauffer l'acide phosphoreux avec l'aldéhyde grasse ou aromatique dont on veut obtenir le dérivé, et l'autre, à chauffer l'acide hypophosphoreux dans les mêmes conditions.

— Acide bromoisopyromucique. Note de M. G. Chavanne.
D'après cette note les expériences faites pour fixer la constitution de l'acide isopyromucique ne sont pas concluantes. Toutefois cet acide semble avoir une formule analogue à la suivante :

$$R\left\langle\begin{array}{l} C(OH) = CH - CO \\ | \\ R' \text{————————} O \end{array}\right.$$

que possèderait un groupe lactonique uni a un groupe énolique.

— Sur la structure cellulaire des corps amorphes. Note de M. Cartaud.
Les métaux fondus, brusquement solidifiés, présentent sur leur surface l'aspect d'un tissu cellulaire microscopique. D'autres phénomènes analogues sont observés avec le collodion, l'alumine, la surface de certains verres dépolis. (Nous pouvons ajouter que l'albumine d'œuf desséchée lentement présente souvent cet aspect cellulaire).

— Oxydation de l'ammoniaque et des amines par action catalytique. Note de M. Trillat.
L'action catalytique du platine s'exerce avec une grande activité en présence de l'eau sur l'ammoniaque et les amines grasses et aromatiques.

— Diminution du taux des lécithines dans les laits chauffés. Note de MM. Bordas et Raczkowski.
Conclusion, ne prenez pas de lait stérilisé par la chaleur, car les lécithines sont altérées.

— Sur la présence des reins labiaux et d'un organe phagocytane chez les Diplopodes. Note de M. Bruntz.

— Sur un nouvel ergomètre. Note de MM. Simon et Roux.

— Contribution à l'étude des réflexes locomoteurs. Note de M Philippson.

— Sur la reviviscence du cœur. Rappel des battements du cœur humain trente heures après la mort. Note de M. Kuliako.

— Recherches sur la physiologie de la peau dans un cas d'autoplastie. Note de MM. Vaschide et Vurpas.

— Tremblements de terre à Smyrne. Note de M. Yung.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 12 novembre 1902

Rapport de M. Henri Schmid sur le pli cacheté N° 665, de M. Eug. Jaquet, du 8 août 1891 (Enlevages). — M. Henri Schmid présente son rapport sur le pli cacheté déposé par M. Eugène Jaquet concernant des procédés pour obtenir sur laine des rongeants blancs et colorés sur fond noir, bleu marine, bordeaux, etc.

Le comité demande l'impression du pli de M. Jaquet ainsi que du rapport de M. Schmid.

Traité de la teinture (Cassella). — La maison L. Cassella et C[ie] a fait hommage à la Société de deux exemplaires de son *Traité de la teinture du coton,* l'un en français, l'autre en allemand. Le comité lui adresse ses remerciements.

Décomposition sur tissu des huiles pour rouge turc. — M. de Niederhæusern lit une note sur la décomposition sur tissu d'huiles solubles pour rouge turc et sur quelques propriétés du mordant gras qui en résulte.

Dans son remarquable travail sur le mordançage pour rouge turc, ancien procédé, M. Driessen avait prévu que le mordant gras produit sur la fibre de coton, par la décomposition des sulfoléates, posséderait aussi la propriété d'attirer l'alumine d'une simple solution d'alun non neutralisée. L'auteur a confirmé cette hypothèse et il a précisé les conditions dans lesquelles se produit cette décomposition. Il

résulte d'une série d'expériences entreprises dans des conditions diverses et avec le sulforicinate d'ammoniaque, aussi bien qu'avec celui de soude, que la fixation se produit uniquement par suite de la dessiccation de la solution du mordant sur le tissu. La chaleur, le vaporisage, l'oxygène, l'acide carbonique, n'ont aucune influence ; le séchage seul est suffisant. On peut, d'après cela, produire un rouge turc avec les simples opérations suivantes :

1° Huilage ;
2° Séchage à la température ordinaire ou à une température plus élevée ;
3° Lavage ;
4° Passage dans un simple bain d'alun à la température ordinaire ;
5° Lavage ;
6° Teinture dans un bain d'alizarine ;
7° Lavage.

La petite quantité de chaux nécessaire est fournie par l'eau.

Le comité demande l'impression de cette intéressante communication.

NÉCROLOGIE

P. P. Dehérain et P. Hautefeuille

P. P. Dehérain.

Pierre-Paul Dehérain était né à Paris en 1830. Il enseigna la chimie d'abord au Collège Chaptal et à l'Ecole d'architecture. En 1865 il fut nommé professeur de chimie à l'Ecole d'agriculture de Grignon ; cinq ans plus tard, il entrait au Museum comme aide-naturaliste et en 1880 il était nommé professeur de physiologie végétale. Un peu plus tard il succédait à Boussaingault à l'Institut dans la section d'économie rurale.

Ses premiers travaux indiquaient déjà sa tendance à s'intéresser aux questions agricoles ; sa thèse qu'il soutint en 1860, alors qu'il était préparateur au Conservatoire des Arts et Métiers, porte sur les deux questions suivantes : Les combinaisons formées par deux chlorures sont-elles des sels ? et Recherches sur l'emploi agricole des phosphates. Il ne cessa pendant toute sa carrière d'étudier la chimie agricole ; il y a peu de temps encore il faisait à l'Académie une communication « sur la culture du blé au champ d'expériences de Grignon en 1902 ». Un grand nombre de ses travaux porte sur la nutrition des plantes et il a étudié un grand nombre de problèmes de physiologie végétale touchant à la respiration des plantes. Ses recherches sur la culture du blé, de la betterave et des légumineuses sont nombreuses et intéressantes.

A côté de ses travaux de laboratoire il faut citer aussi un grand nombre de publications estimées.

Il est décédé le dimanche 7 décembre, laissant à ceux qui l'ont connu le souvenir d'un savant affable.

P. Hautefeuille.

Paul-Gabriel Hautefeuille n'était âgé que de 66 ans quand la mort l'a frappé le 8 décembre 1902. Il entra d'abord à l'Ecole centrale des Arts et Manufactures et, à la fin de ses études, resta attaché à l'Ecole, en qualité de répétiteur de chimie. Il s'occupa à la fois de chimie pure et de minéralogie. Il passa sa thèse de doctorat sur un sujet de chimie minéralogique ; son travail sur la reproduction du rutile, de la brookite et de leurs variétés, sur le protofluorure de titane est bien connu de tous. Un très grand nombre de synthèses minéralogiques ont été réalisées par lui, rappelons celles du sphène, de la pérowskite, du mica biotite, de la tridymite, du quartz, des feldspaths orthose et albite, de la leucite, de la néphéline, de la phénacite et de l'émeraude. Cette dernière synthèse et les travaux qu'elle occasionna sont encore présents à la mémoire.

Il a pris une part très importante aux recherches de minéralogie expérimentale et il a fait connaître une nouvelle méthode de cristallisation par voie sèche. Les phosphates, les tungstates, les vanadates, les molybdates et les silicates de potassium, sodium ou lithium en fusion ignée sont de puissants agents minéralisateurs ; la cristallisation est le résultat final de combinaisons et de destructions successives qui s'accomplissent à une température inférieure au point de fusion du minéral reproduit synthétiquement.

En même temps il s'occupait aussi de questions de chimie pure. En collaboration avec M. Troost il a exécuté de remarquables travaux sur la dissociation. Leurs recherches sur les hydrures alcalins et sur le palladium hydrogéné, sur la cristallisation du silicium par volatilisation apparente, sur l'action de l'oxygène sur les chlorures à température élevée, sur les oxychlorures de zirconium et de silicium sont restés des types de netteté dans l'étude scientifique. La découverte de l'existence d'une tension de transformation et la connaissance des lois de la transformation isomérique des corps vaporisables : transformation du paracyanogène en cyanogène, de l'acide cyanique en ses isomères, transformations allotropiques du phosphore, constituent des travaux de haute valeur et des plus intéressants qui furent exécutés par les deux mêmes savants.

Avec M. Margottet, Hautefeuille découvrit le phosphate de silice et avec M. Chappuis il fit une série de recherches sur l'ozone, qu'ils préparèrent à un degré de concentration inconnu jusqu'alors. Ils purent même le liquéfier.

MM. Hautefeuille et Perrey ont aussi décrit le rochage de l'or et de l'argent dans la vapeur de phosphore.

Paul Hautefeuille était professeur de minéralogie à la Faculté des Sciences de Paris et à l'Institut il avait succédé à Mallard dans la section de minéralogie en 1895.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SEPTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIIe — Ire PARTIE

Livraison 735 MARS Année 1903

RECHERCHES SUR LES SUPERPHOSPHATES

Par **M. Jules Joffre.**

L'emploi des engrais chimiques prend, chaque année, de plus en plus d'extension et on peut dire que leur usage est un des grands progrès accomplis par l'agriculture dans ces derniers temps. Mais si les avantages que procurent ces engrais sont admis sans conteste, les opinions sur certains détails ne sont pas encore entièrement fixées. J'ai donc pensé intéresser les lecteurs du *Moniteur scientifique* en résumant et en complétant pour eux les diverses communications que j'ai faites sur le superphosphate, qui est assurément le plus important des engrais chimiques et actuellement le plus employé.

Il résulte de mes recherches que la théorie admise jusqu'à ce jour sur son mode d'action a besoin d'être modifiée sur plusieurs points. Quoique ces changements ne soient pas très considérables, ils ont toutefois leur importance, car une théorie exacte est toujours un guide utile pour la recherche des applications avantageuses.

Les modifications que je propose, en faisant mieux comprendre comment l'acide phosphorique des superphosphates entre dans les plantes et contribue à leur développement, permettront de régler, d'une façon plus rationnelle, l'emploi de cet engrais et, par suite, pourront donner le moyen aux agriculteurs d'en tirer un parti encore meilleur que celui qu'ils en retirent actuellement.

Théorie actuelle.

Dans la théorie qui est aujourd'hui admise, on professe que l'acide phosphorique, qui existe dans les superphosphates à l'état de combinaisons solubles dans l'eau, repasse de suite à l'état insoluble une fois mis dans le sol. Que, d'ailleurs, il ne pourrait pas, sans cette insolubilisation, rester dans la terre sans corroder les racines. Que c'est grâce à une propriété dissolvante de celles-ci, qu'il peut être plus tard absorbé par les végétaux ; désignant même l'acide citrique, comme étant la cause de ce pouvoir. Qu'enfin ce qui constitue la supériorité des superphosphates sur les phosphates simplement moulus, c'est la division plus parfaite des phosphates dans la terre arable. On est même allé jusqu'à dire que, dans la fabrication et l'emploi des superphosphates, l'acide sulfurique ne jouait que le rôle d'un pulvérisateur, parfait sans doute, mais n'ayant d'autre action que celle de diviser les phosphates.

Examinons successivement les affirmations contenues dans l'exposé succinct de cette théorie.

Corrosion des racines.

J'examinerai d'abord si, en effet, la solution aqueuse des principes solubles des superphosphates corrode réellement les racines, car s'il en était ainsi, il faudrait nécessairement admettre une insolubilisation immédiate dans la terre.

Il y a sur cette question une équivoque : sans doute des solutions très concentrées, telles que nous pouvons les préparer au laboratoire, peuvent désorganiser les racines des plantes. Mais dans ce qui se passe dans les champs, rien de semblable ne se produit. On répand ordinairement de 300 à 500 kilogrammes par hectare, ou, dans des cas exceptionnels et au grand maximum, 1 000 à 1 500 kilogrammes. La moindre pluie, l'humidité même de la terre, suffit pour qu'il se produise une dissolution très étendue.

Eh bien, de semblables solutions ne nuisent nullement aux racines qui y plongent.

Voici les expériences que j'ai faites et qui me semblent le démontrer absolument :

1° Je parlerai d'abord des expériences faites en 1885. J'opérais sur des jacinthes, plantes pouvant se développer dans l'eau, et je les faisais végéter dans des dissolutions, soit de superphosphate, soit de phosphate monocalcique pur, soit même d'acide phosphorique libre. Dissolutions étendues, il est vrai, mais qui ne corrodaient nullement les racines des jacinthes. La végétation de ces plantes suivait son cours, comme si elles avaient leurs racines dans de l'eau pure. De petits fragments de papier de tournesol mis dans les dissolutions montraient que l'acidité se maintenait pendant tout le temps de l'expérience.

2° Je parlerai ensuite de nombreuses expériences faites avec diverses plantes. Je les déracinais avec précaution, puis je leur faisais absorber des dissolutions de phosphates solubles dans l'eau en les faisant végéter quelque temps avec leurs racines plongeant dans les dissolutions de ces phosphates, puis, enfin, je les replantais dans de la terre. Ces plantes ont toujours continué leur végétation sans souffrir autrement que par le fait de la transplantation, qui cause toujours un temps d'arrêt dans le développement des végétaux.

On voit donc, par ces expériences, que les dissolutions des combinaisons solubles de l'acide phosphorique, qui se trouvent dans les engrais, ne sont pas corrosives, comme on l'a cru jusqu'à présent ; à condition seulement qu'elles soient très étendues, comme cela a lieu dans la pratique agricole.

Dans les engrais, l'acide phosphorique en combinaisons solubles dans l'eau se rencontre principalement à trois états. A l'état de phosphate monocalcique, c'est ainsi qu'il se trouve en plus grande proportion ; à l'état de phosphate d'ammoniaque dans certains engrais ; et à l'état d'acide phosphorique libre, mais alors en quantité toujours assez minime, du moins dans les produits bien fabriqués.

Comme on devait s'y attendre, l'acide phosphorique libre a, sur les végétaux, une action plus corrosive que les deux autres composés. Mais, par contre, il ne se rencontre dans les engrais qu'en proportions bien plus faibles. Les dissolutions seront donc toujours proportionnellement plus étendues, et, par suite, ne seront nullement nuisibles aux plantes.

Action de la terre arable.

Dans la théorie actuelle on admet que les phosphates et l'acide phosphorique libre qui se trouvent dans la partie soluble dans l'eau des superphosphates et engrais analogues, sont immédiatement insolubilisés au contact du sol.

Il résulte, au contraire, de mes essais que cette insolubilisation n'est pas immédiate et que, de plus, elle n'est jamais complète.

Avec une substance aussi complexe que la terre arable, on ne peut pas généraliser d'une façon absolue. Ainsi en examinant les tableaux de l'ouvrage de M. de Gasparin sur la détermination des terres arables, on voit qu'un certain nombre de terres ne contiennent pas de carbonate de chaux, tandis que d'autres en renferment de grandes quantités. Chaque terre aura donc son mode d'action. Mais néanmoins il y aura toujours lenteur dans l'insolubilisation et de petites quantités d'acide phosphorique y échapperont toujours.

Avant de décrire les expériences que j'ai faites, une observation s'impose.

C'est sur les expériences de Vœlcker qu'on s'appuie pour établir ce prompt retour à l'état insoluble. Eh bien, si on lit attentivement le compte rendu des expériences qu'il a faites, on trouve qu'elles ne démontrent pas un prompt retour à l'état insoluble, mais bien, au contraire, une transformation progressive.

Avec certains sols, ce chimiste a trouvé qu'après vingt-six jours, il restait encore en dissolution le quart du phosphate soluble du superphosphate employé. On voit donc que ces essais ne démontrent pas une insolubilisation immédiate.

Voici maintenant les expériences que j'ai faites.

Après avoir répandu sur de la terre du superphosphate dans une proportion qui représentait 1 000 kilogrammes par hectare, et avoir arrosé cette terre de manière à imiter, autant que possible, l'action de la pluie, j'ai obtenu les résultats suivants.

Après treize jours, il y avait encore 19 % de l'acide phosphorique soluble mis en expérience qui n'avait pas été insolubilisé.

Un autre dosage, fait un mois et demi après la mise en expérience, m'a démontré que 10 % de l'acide phosphorique soluble avait résisté à l'insolubilisation.

Le retour à l'état insoluble n'est donc pas aussi prompt qu'on l'admet généralement.

Maintenant, comme je le dis plus haut, la nature de la terre arable a une grande influence sur les résultats obtenus.

Il est bien certain, par exemple, que dans les expériences où j'ai étudié l'action de différentes matières fertilisantes, en faisant végéter des plantes dans du sable siliceux pur, il ne pouvait y avoir aucune insolubilisation.

Dans une terre sablonneuse (terre de bruyère), j'ai mis du superphosphate dans la proportion correspondant à 1 500 kilogrammes par hectare. Après vingt-six jours, il y avait encore 79 % de l'acide phosphorique soluble dans l'eau qui était resté en dissolution.

Dans une terre très calcaire contenant 16,8 % de carbonate de chaux, dans laquelle le superphosphate fut mis à raison de 1 500 kilogrammes par hectare, j'ai eu les résultats suivants :

Après deux jours (malgré la grande quantité de calcaire), il y avait encore 6,8 % de l'acide phosphorique soluble dans l'eau, qui était resté en solution aqueuse. Ce qui représentait, dans le sol, une dissolution contenant 0,320 gr. d'acide phosphorique dans 1 litre d'eau.

Après vingt jours, il y avait encore 3,85 % de l'acide phosphorique soluble qui avait résisté à l'insolubilisation.

Enfin, après huit mois, il y avait encore du phosphate qui se dissolvait dans l'eau et formait une solution renfermant 0,025 gr. d'acide phosphorique par litre. Cela prouve bien que l'insolubilisation n'est jamais complète.

Le phosphate monocalcique mis en contact avec du carbonate de chaux pur, mais alors à l'état pâteux, m'a montré qu'après vingt-six jours il restait encore 6,5 % de l'acide phosphorique soluble qui était resté sans être insolubilisé et que, dans le résidu, l'eau pouvait encore dissoudre une certaine quantité de phosphate.

On voit donc que, dans les terres calcaires et même au contact du carbonate de chaux pur, la réaction n'est pas immédiate et qu'il reste toujours une certaine solubilité. Cette dernière circonstance tient, comme on le verra plus loin, à ce qu'il se forme des combinaisons spéciales, qui sont légèrement solubles, ce qui permet à l'eau d'en conserver certaines quantités en dissolution.

Cette lenteur dans l'insolubilisation, à quoi tient-elle ? Pourquoi cette action de la terre n'est-elle pas immédiate ?

On peut supposer que les particules de carbonate de chaux qui existent dans la terre, ainsi que les autres substances insolubilisantes se trouvent entourées d'un précipité de phosphates de forme gélatineuse qui entrave la réaction et la rend plus lente.

On peut supposer encore qu'il se forme d'abord du phosphate bicalcique, qui se transforme lentement en raison de son peu de solubilité dans l'eau, en un produit moins soluble encore.

Il est impossible actuellement de pouvoir dire si ces suppositions sont justes. Ce qui est positif c'est que l'insolubilisation a lieu avec lenteur, et ce fait a une grande importance.

On peut en tirer les deux conclusions suivantes :

1° Les plantes pourront absorber l'acide phosphorique en combinaisons solubles dans l'eau, l'emmagasiner dans leurs tissus et l'assimiler.

Pour se rendre bien compte de ce qui pouvait se passer, il convenait d'abord d'étudier comment ces substances fertilisantes entraient dans les végétaux et comment elles s'y comportaient.

J'ai fait sur ce sujet les expériences suivantes :

J'ai retiré des plantes de la terre où elles avaient poussé, en ayant soin, autant que possible, de ne briser aucune de leurs racines. J'ai enlevé par des lavages toute la terre adhérente. J'ai plongé alors les racines de ces plantes dans des tubes contenant des solutions de phosphates et j'ai exposé la partie aérienne à une vive lumière. J'avais bouché les tubes avec un bouchon qui ne laissait passer que la tige de la plante afin qu'il ne puisse pas y avoir d'évaporation dans l'air.

Dans ces conditions il y a eu, comme on devait s'y attendre, une grande absorption et évaporation à travers les tissus de la plante.

On pouvait alors se demander ou bien s'il s'établirait un équilibre entre la teneur en acide phosphorique des liquides circulant dans la plante et la teneur du liquide où trempaient les racines. Ou bien si l'eau, en entrant dans le végétal, y entraînerait le phosphate qu'elle tenait en solution et si ce phosphate resterait dans la plante.

Eh bien, c'est entre ces deux suppositions que se trouve le résultat de mes expériences.

L'eau entraîne dans la plante l'acide phosphorique en combinaisons solubles qu'elle contient et ce dernier reste en grande partie dans le végétal. Mais pas entièrement ; c'est-à-dire qu'il n'en reste pas autant que l'eau évaporée par la plante en contenait.

Ainsi, par exemple, j'ai pris une petite betterave et j'ai plongé ses racines dans une solution de phosphate monocalcique. Cette solution mesurait 53 centimètres cubes et contenait en acide phosphorique à l'état de phosphate monocalcique 0,0495 gr.

Au bout de peu de jours, il y avait 33 centimètres cubes de la solution d'évaporés par la plante. Le reste de la solution (20 centimètres cubes) contenait en acide phosphorique 0,0230 gr.

La différence représente la quantité absorbée et retenue par la plante ; soit 0,0265 gr. Quantité que l'on retrouve en incinérant avec les précautions voulues et en dosant l'acide phosphorique dans les cendres.

Cette petite betterave pesait à l'état vert 13,5 gr. et à l'état sec 1,5 gr. Elle contenait donc 12 grammes d'eau. Ces 12 grammes d'eau comparés à la quantité d'acide phosphorique absorbé

par la plante sont dans la proportion de 1 000 parties d'eau pour 2,21 d'acide phosphorique, ce qui est bien supérieur à la proportion de la solution employée à l'expérience qui est de 1 000 parties d'eau pour 0,93 d'acide phosphorique et à celle de la solution restante qui est de 1 000 pour 1,15.

D'un autre côté, les 33 centimètres cubes d'eau évaporés contenaient 30 milligrammes d'acide phosphorique, tandis qu'ils n'ont fait entrer dans la plante que 26 milligrammes et demi.

On voit donc qu'il s'est produit, en peu de jours, dans cette betterave, une accumulation d'acide phosphorique qui, sans être proportionnelle à l'eau évaporée par la plante, n'en est pas moins notable. Cette accumulation de l'acide phosphorique aurait ainsi permis un développement ultérieur du végétal.

Dans d'autres expériences j'ai pu accumuler un poids d'acide phosphorique jusqu'à dix fois supérieur à celui normalement contenu dans une plante de la grosseur de celle mise en expérience.

Cette quantité d'acide phosphorique ainsi emmagasinée pourrait certainement avoir une influence considérable sur le développement des récoltes et expliquer la supériorité des engrais à base d'acide phosphorique soluble dans l'eau.

Je dois répondre à une objection qui se présente de suite à l'esprit. Dans les expériences que j'ai faites sur des plantes ainsi déracinées, on peut se demander si, en enlevant les plantes de la terre, certaines racines ne se seraient pas brisées malgré toutes les précautions prises, et, dans ce cas, si les choses se passeraient de même avec une plante dont les racines n'auraient pas été touchées.

Pour enlever tout doute, j'ai semé une graine dans du sable pur et lorsque la plante a été suffisamment développée, j'ai arrosé le sable avec une dissolution étendue de phosphate monocalcique, puis, au bout d'un certain temps, j'ai mis fin à l'expérience et j'ai dosé ce qui restait de phosphate dans le sable. En opérant ainsi je suis arrivé à des résultats tout à fait semblables à ceux obtenus dans mes autres expériences. On ne peut donc tirer aucune objection de ce que certaines racines ont pu être endommagées en déracinant les plantes pour les mettre en expérience.

On voit donc que le phosphate soluble peut être absorbé par les plantes, et s'y accumuler.

Peut-il, en outre, être assimilé ?

Lorsqu'on s'occupe de la formation des végétaux, il faut toujours envisager séparément l'absorption et l'assimilation. Or, l'ensemble des essais agricoles démontre d'une façon positive que, dans la question qui nous occupe, l'assimilation doit suivre l'absorption. En effet, dans les expériences culturales, les végétaux reçoivent, des phosphates solubles dans l'eau, une action bienfaisante qui fait que les récoltes augmentent. Il est donc certain qu'une fois absorbés, ces phosphates sont ensuite assimilés (1).

Voici maintenant une expérience qui prouve que le temps qui précède l'insolubilisation et qui, dans certains cas, peut être fort court, est cependant suffisant pour permettre une absorption de phosphate soluble dans l'eau qui produit une augmentation notable sur la récolte.

Des graines de pois sont mises à germer dans du sable pur et y croissent jusqu'à une certaine hauteur. Les plantes sont ensuite enlevées avec soin du sable. On en prend la moitié dont on met les racines en contact avec de l'eau pure. Sur l'autre moitié, on fait tremper les racines des plantes dans une solution très étendue de phosphate monocalcique $\left(\text{solution à } \frac{1}{1\,000}\right)$. En deux jours et demi seulement, cette moitié des plantes a absorbé 6 milligrammes d'acide phosphorique. Les plantes sont ensuite remises dans du sable pur et arrosées avec une solution nutritive sans acide phosphorique. Dans ces conditions, les plantes ayant reçu les 6 milligrammes d'acide phosphorique ont donné une récolte de 24,4 % supérieure à celle des plantes dont les racines avaient été plongées dans l'eau pure.

On voit donc que, même dans un temps très court, les plantes peuvent absorber assez de substances phosphatées solubles dans l'eau pour que cette absorption produise une augmentation très grande dans leur développement. Il suffit donc que l'acide phosphorique des superphosphates reste un certain temps dans la terre à l'état de solution, pour que les végétaux en reçoivent une action très bienfaisante.

Il y a lieu de faire ici une remarque très intéressante.

Cette lenteur dans l'insolubilisation des produits solubles des superphosphates donne une explication très plausible aux expériences de M. Schlœsing. Ces expériences, répétées par plusieurs agronomes, ont démontré que lorsque les engrais étaient mis en raies dans le sol, ils faisaient plus d'effet que lorsqu'on les mélangeait intimement avec la masse de la terre arable. N'est-on pas, alors, en droit d'affirmer que, si les engrais en raies sont plus profitables, c'est parce que l'insolubilisation dans la terre arable est plus lente, le contact étant moins intime, et que l'acide

(1) J. Joffre. — *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 5 mai 1893.

phosphorique soluble reste ainsi plus longtemps à la disposition des plantes ? Elles ont de la sorte plus de temps pour absorber cet acide [1].

2° Dissémination dans le sol.

La partie soluble des superphosphates ne repassant pas immédiatement à l'état insoluble, elle aura le temps de pénétrer dans la masse de la terre et de s'y disséminer. Et comme les produits qui se formeront ont une petite solubilité dans l'eau qui circule dans le sol, cette eau s'en saturera facilement et en passant ensuite dans l'organisme des plantes y apportera les éléments phosphatés nécessaires à leur développement.

Cette dissémination dans le sol a une très grande importance et est une des causes de la supériorité des superphosphates sur les phosphates simplement moulus.

MM. Martin Ullmann et A. Grim ont publié dernièrement des expériences très soignées sur ce sujet [2].

On verra plus loin quel est le mécanisme chimique de l'insolubilisation dans le sol et comment la dissémination, qui est la conséquence de la lenteur avec laquelle cette insolubilisation a lieu, permet l'utilisation de la petite solubilité des produits phosphatés qui se forment dans la terre.

Mais quelle que soit l'importance incontestable de la dissémination, ainsi que de la formation dans la terre de produits phosphatés ayant une petite solubilité, ces circonstances ne sauraient être, à elles seules, capables d'expliquer le surcroît de récolte que produit la partie soluble dans l'eau des superphosphates.

Voici, en effet, un essai de végétation, fait avec la moutarde blanche, et dans une terre artificielle préparée avec du sable siliceux, de la terre de bruyère et du carbonate de chaux, c'est-à-dire dans un sol calcaire. L'azote, la potasse, la chaux, la magnésie, etc., étaient fournis en excès. Naturellement les phosphates étaient mis à la même dose d'acide phosphorique.

En représentant par 100 le poids des plantes obtenues sans engrais phosphatés, et en exprimant proportionnellement les poids de celles ayant reçu des substances phosphatées on a les résultats suivants :

Sans engrais phosphatés	100
Phosphate tricalcique gélatineux	197
Phosphate monocalcique	359

Or, dans cette expérience, le phosphate tricalcique gélatineux, qui est suivant toute apparence le produit qui se forme principalement dans la terre, avait été mis à l'état pâteux et avait été malaxé avec la terre, jusqu'à ce que la dissémination soit parfaite. On voit donc qu'il y a eu dans cet essai une autre action, qui a permis au phosphate monocalcique (c'est-à-dire très soluble dans l'eau) de produire un résultat meilleur. Cette autre action c'est l'absorption directe par les plantes du phosphate soluble dans l'eau.

Propriétés dissolvantes des racines.

Pour expliquer comment les plantes pouvaient profiter des phosphates qui se formaient dans le sol après l'épandage des superphosphates et que l'on considérait comme absolument insolubles, on a admis que les racines des végétaux émettaient des acides organiques, et spécialement de l'acide citrique, qui dissolvaient ces phosphates, ce qui permettait ensuite aux plantes de les absorber.

Au congrès de chimie appliquée de 1896, une assez longue discussion eut lieu à ce sujet.

Pour mon compte, je n'ai jamais pu constater, comme dégagement d'acides par les racines, que celui de l'acide carbonique. Les acides végétaux, l'acide citrique notamment, peuvent bien exister dans les racines, mais ils ne paraissent pas s'en dégager, du moins en quantité ayant une certaine importance. Restant dans l'intérieur de la racine, ils n'ont pas d'action sur les phosphates qui peuvent entourer cette dernière.

Voici les expériences sur lesquelles je m'appuie pour formuler cette opinion.

J'ai extrait avec le plus grand soin une petite plante de la terre où elle avait poussé. Après l'avoir débarrassée entièrement de la terre qui adhérait aux racines, j'ai plongé celles-ci dans de l'eau et j'ai laissé ainsi végéter la plante quelque temps.

L'eau où avaient plongé les racines présentait alors une réaction acide à la phénolphtaléine, mais par l'ébullition cette acidité disparaissait.

En faisant alors bouillir cette eau dans un appareil où les gaz dégagés venaient se dissoudre dans l'eau, on obtenait un liquide sans odeur, acide à la phénolphtaléine et troublant l'eau de chaux et l'eau de baryte.

---

(1) J. Joffre. — *Bulletin de la Société chimique de Paris,* 3 série, t. XIII, p. 698, 1895.
(2) *Chemisches Centralblatt.*

Toutes ces réactions sont bien celles de l'acide carbonique, et de l'acide carbonique seul. Car parmi les acides organiques qui se trouvent dans les végétaux, les acides citrique, malique, tartrique sont fixes, et les acides acétique, valérique, formique présentent des odeurs caractéristiques.

On voit donc que les racines n'émettent pas d'autre acide que l'acide carbonique (du moins en quantité appréciable).

Sans doute elles peuvent avoir, de ce fait, une certaine action. Les phosphates sont, en effet, plus solubles dans l'eau chargée d'acide carbonique que dans l'eau pure. On comprend, dès lors, que, ce gaz se dégageant des racines, l'eau qui entoure celles-ci s'en chargera et pourra dissoudre une plus grande quantité de phosphates que s'il s'agissait d'eau pure. Cette eau étant ensuite absorbée introduira dans l'organisme des plantes plus de phosphates. Dans ces conditions, on comprend bien une action des racines ; mais une action restreinte et toute différente de celle qu'elles pourraient avoir si c'était de l'acide citrique qui s'en dégageait.

L'expérience de Sachs dans laquelle des racines marquent leur empreinte sur une plaque de marbre polie et qu'on met souvent en avant comme preuve de la puissance dissolvante des racines, ne prouve, en définitive, que le dégagement de l'acide carbonique. Ce gaz forme avec le carbonate de chaux un bicarbonate soluble qui, en se dissolvant, indique la place où se trouvaient les racines.

Les phosphates primitifs ne se reforment pas dans la terre.

Dans la théorie actuellement admise on professe d'une façon générale que les phosphates solubilisés dans la fabrication des superphosphates retournent dans la terre à l'état insoluble. Mais il convient, suivant moi, de spécifier que l'acide phosphorique ne se retrouve pas dans la terre engagé dans les mêmes combinaisons que lorsqu'il était à l'état primitif de phosphate simplement moulu.

C'est ce que les expériences, dont je vais rendre compte, démontrent d'une façon parfaite.

Les matières que, dans l'industrie, on appelle « phosphates » doivent leur valeur à deux espèces chimiques différentes : le phosphate tricalcique $PhO^5 3CaO$ $(Ca^3 (PO^4)^2)$ et le fluophosphate de chaux $PhO^5 3CaO$ $^1/_3$ $CaFl$ $(P^3Ca^5FlO^{12})$ ou apatite [1].

Dans un travail très remarquable, fait par M. H. Lasne et publié dans les comptes rendus du Congrès de chimie appliquée de 1896, on trouve la composition en apatite et en phosphate tricalcique d'un grand nombre de produits [2].

On voit que les phosphates de Logrosan, du Canada, d'Algérie, de la Floride, de la Somme, sont formés par de l'apatite.

Les os calcinés, certains phosphates concrétionnés du Lot et du Tarn-et-Garonne, sont au contraire formés par du phosphate tricalcique.

Mais quelle que soit l'une ou l'autre nature du phosphate employé, le produit ne se reconstitue pas dans la terre. En effet, si c'est de l'apatite qui est entré en fabrication, le superphosphate qui en résulte, mis dans le sol, où il rencontre du carbonate de chaux, ne peut que former du phosphate tricalcique, parce que le fluor s'est dégagé de sa combinaison pendant la fabrication du superphosphate. Il ne peut donc pas se reformer de fluophosphate ou apatite [3].

Si c'est du phosphate tricalcique qui a été employé, il se reformera bien du phosphate tricalcique, mais à un état particulier.

Ce phosphate tricalcique qui se forme ainsi dans le sol, soit dans le premier cas, soit dans le second, est à l'état gélatineux, c'est à-dire hydraté, et, dans cet état, il aura des propriétés spéciales, puisque c'est un autre corps. Notamment il conservera une petite solubilité dans l'eau (surtout dans l'eau chargée d'acide carbonique, comme celle qui circule dans la terre arable) et cela est très important pour l'alimentation des végétaux.

Ce fait de la petite solubilité du produit de l'action du carbonate de chaux sur le phosphate soluble a été signalé par M. Gerlach, de Posen.

Pour préciser davantage, j'ai fait l'expérience suivante : j'ai mélangé une dissolution de phosphate monocalcique avec du carbonate de chaux ; puis, après trois ou quatre jours, j'ai enlevé par des lavages à l'eau, le phosphate monocalcique non insolubilisé, et, enfin, j'ai traité le magma restant par une grande quantité d'eau chargée d'acide carbonique. J'ai trouvé que cette eau avait dissous 0,161 gr. de phosphate tricalcique par litre, c'est-à-dire une quantité très voisine de celle que l'eau chargée d'acide carbonique dissout de phosphate tricalcique gélatineux.

Il ne faut donc pas s'étonner que l'action des superphosphates soit tout autre que celle des

(1) Les nouvelles formules ont été mises entre parenthèses.
(2) Tome III, *Industries*.
(3) J. Joffre. — *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e série, t. XIX, p. 372, 1898.

phosphates simplement moulus, puisque les superphosphates fournissent à la terre des espèces chimiques différentes de celles qui existent dans les phosphates non traités par l'acide sulfurique.

L'action des superphosphates se conçoit d'ailleurs de prime abord comme devant être supérieure.

Ici il convient toutefois de placer une observation. Il ne faudrait pas conclure que les phosphates simplement moulus, même ceux formés par du fluophosphate de chaux, ne donnent, employés directement, que des résultats désavantageux.

Il existe souvent des terres d'une nature spéciale et dont le type est la terre des landes de la Bretagne, où ces phosphates donnent d'excellents résultats. La cause chimique de ce fait est encore un peu obscure, malgré les remarquables travaux de M. Paturel, mais l'action fertilisante de ces phosphates sur ces sols spéciaux est certaine et est tout à fait favorable.

En résumé il peut se présenter deux cas :

1° Si le superphosphate est fabriqué avec du fluophosphate de chaux ou apatite, les produits qui se formeront dans la terre différeront du produit primitif par l'absence du fluor et par l'hydratation des substances formées.

2° Si le superphosphate est fabriqué avec du phosphate tricalcique (os calcinés, par exemple), le produit qui prendra naissance dans le sol différera encore du phosphate employé à la fabrication, en ce que ce ne sera pas du phosphate tricalcique anhydre, mais bien du phosphate tricalcique hydraté.

On voit donc combien sont dans l'erreur ceux qui prétendent que dans la fabrication et l'emploi des superphosphates l'acide sulfurique joue le rôle d'un simple pulvérisateur. Il joue, au contraire, le rôle de transformateur ; les espèces chimiques qui se forment, en fin de compte dans la terre arable, n'étant pas les mêmes que celles qui se trouvaient dans le phosphate primitif qui a servi de matière première au superphosphate.

Formation du phosphate tricalcique hydraté.

M. Stocklasa, dans ses remarquables recherches sur les superphosphates, indique que lorsqu'on fait agir sur une molécule de phosphate monocalcique une molécule de carbonate de chaux, on obtient du phosphate bicalcique.

Mais que si l'on fait agir deux molécules de carbonate de chaux, on obtient du phosphate tricalcique hydraté (1).

A plus forte raison si, comme cela se passe dans la terre arable, le phosphate monocalcique se trouve en présence d'un grand excès de carbonate de chaux, doit-on obtenir du phosphate tricalcique hydraté.

Voici, maintenant, les expériences que j'ai faites. J'ai fait agir sur une solution de phosphate monocalcique du marbre en petits fragments. Après un long contact avec agitation, j'ai décanté pour séparer le marbre et j'ai obtenu, en filtrant, un précipité sans doute impur, mais où l'analyse m'a permis de constater la présence du phosphate tricalcique hydraté $PhO^5,3CaO,2HO$ ($Ca^3(PO^4)^2 2H^2O$).

Ce phosphate était mélangé d'une certaine proportion de phosphate bicalcique. Mais il y a tout lieu de penser que dans la terre arable, le produit final qui se forme est (en grande partie pour le moins) du phosphate tricalcique hydraté.

Propriétés du phosphate tricalcique gélatineux ou hydraté.

Dans une communication que j'ai faite à la Société chimique, je laissais en doute la question de savoir si le phosphate gélatineux était du phosphate tricalcique très divisé ou si c'était une espèce chimique spéciale. D'après les analyses que j'ai faites, il ne peut plus y avoir aucun doute sur cette question : le phosphate tricalcique gélatineux est du phosphate tricalcique hydraté, ayant la formule

$$PhO^5\ 3CaO,\ 2HO(Ca^3(PO^4)^2\ 2H^2O).$$

Cet hydrate est peu stable. A la température du bain-marie, il commence déjà à perdre de l'eau. Mais il convient de dire que dans la terre arable il reste constamment dans les conditions voulues pour qu'il ne se décompose pas, car, dans le sol, la température est toujours modérée.

Au point de vue de la solubilité dans l'eau, il est à remarquer que la dissolution se fait avec plus de facilité que lorsqu'il s'agit du composé anhydre. Pour le phosphate gélatineux, j'ai trouvé des coefficients de solubilité plus grands que pour le phosphate tricalcique anhydre.

Le fluophosphate de chaux (apatite) est encore plus insoluble que ces deux corps.

Ces différences entre ces petites solubilités se révèlent dans les expériences de végétation que j'ai faites. Voici les résultats que j'ai obtenus en opérant sur la moutarde blanche ; résultats ex-

(1) Dr J. Stoklasa. — *Chemische und physiologische Studien über die Superphosphate.*

primés en les rapportant à ceux obtenus sans engrais phosphatés qu'on désigne par 100. Dans tous ces essais, les matières phosphatées étaient mises à la même dose d'acide phosphorique, et les autres substances utiles aux plantes étaient mises en abondance.

Expériences faites dans du sable pur :

Sans engrais phosphatés	100
Phosphate de chaux (apatite de Logrosan)	100
Phosphate tricalcique anhydre (cendres d'os)	150
Phosphate tricalcique hydraté (gélatineux)	246
Phosphate monocalcique (phosphate soluble)	321

Expériences faites dans un mélange de sable pur, de terre de bruyère et de carbonate de chaux.

Sans engrais phosphatés	100
Phosphate de chaux (apatite de Logrosan)	112
Phosphate tricalcique anhydre (cendres d'os)	142
Phosphate tricalcique hydraté (gélatineux)	197
Phosphate monocalcique (phosphate soluble)	359

On voit donc que l'action sur les végétaux est d'autant plus grande, que les coefficients de solubilité dans l'eau des phosphates sont plus considérables [1].

Dans ces derniers temps, M. Th. Schlœsing et M. Schlœsing fils ont démontré dans un ensemble de travaux des plus remarquables que les dissolutions aqueuses très étendues de phosphates étaient éminemment propres à l'alimentation des végétaux. Ils ont agi avec du phosphate de potasse en dissolution très faible, mais leurs conclusions, ayant un sens tout à fait général, peuvent s'appliquer aussi bien aux dissolutions étendues de phosphate de chaux [2].

Le phosphate tricalcique hydraté qui, après l'épandage des superphosphates, se forme dans la terre arable et qui est légèrement soluble dans l'eau, est donc tout à fait propice pour l'alimentation des plantes.

Les explications qui précèdent se rapportent principalement à l'action du carbonate de chaux. Bien des agronomes admettent en outre que l'oxyde de fer et l'alumine ont une action. On verra plus loin qu'il résulte d'expériences spéciales que le phosphate soluble conserve néanmoins sa supériorité en présence de ces substances.

Nouvelle théorie

Il me semble résulter des nombreuses expériences que je viens de décrire que la théorie actuelle de l'emploi des superphosphates doit être modifiée et qu'il faut la remplacer par l'énoncé suivant.

Lorsqu'un superphosphate est répandu sur la terre arable, la partie soluble dans l'eau se dissout ; il n'y a pas d'insolubilisation immédiate comme on l'enseigne actuellement. Une partie de cette dissolution est absorbée par les végétaux, sans que la corrosion des racines soit à craindre. L'autre partie est insolubilisée, mais, au moins pour une grande portion, cette insolubilisation a lieu à l'état de phosphate tricalcique hydraté, et, ce corps, ayant une certaine solubilité dans l'eau, forme des dissolutions très faibles, mais suffisantes néanmoins pour continuer l'alimentation des végétaux ; cette alimentation étant déjà commencée par l'absorption des combinaisons solubles dans l'eau des superphosphates. Il n'y a pas dans la terre de retour à l'état primitif des phosphates mais formation de corps nouveaux éminemment propres à la fertilisation des terres.

En adoptant cette nouvelle théorie, on se rapproche de l'opinion de M. Déhérain, qui admet que dans l'insolubilisation qui a lieu dans la terre il se forme des combinaisons qui sont facilement attaquées et dissoutes par les racines. Mais je ne partage pas entièrement l'opinion de ce savant professeur, en ce sens que j'admets que, dans bien des cas, il y a absorption directe par les plantes du phosphate soluble dans l'eau et qu'en outre je spécifie qu'il y a formation de phosphate tricalcique *hydraté*, dont la solubilité dans l'eau de la terre arable est assez prononcée pour qu'il se forme des dissolutions pouvant alimenter les végétaux en substances phosphatées.

Quelles sont maintenant les conséquences pratiques de cette nouvelle théorie ?

Elles sont nombreuses, mais j'en signalerai trois à l'attention des agronomes.

Emploi des superphosphates en couverture

On désigne par les mots « en couverture » l'épandage des engrais alors que les plantes sont déjà poussées. Avec les fumiers d'étables cette expression s'explique d'elle-même, parce que le fumier couvre les végétaux cultivés. Elle a été conservée pour les engrais chimiques, par suite de l'habitude qu'on en avait, quoique ceux-ci ne couvrent pas les plantes.

---

(1) J. Joffre. — *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e série, t. XXI, p. 511, 1899.

(2) *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*, 3e série, t. II.

Cette manière d'employer les superphosphates était, en raison de la théorie, admise jusqu'à présent, sinon déconseillée, du moins indiquée avec défiance. On craignait que l'acidité de l'engrais ne corrode les racines et ne fasse périr les plantes.

Mais, par les expériences dont on a lu la description, j'ai démontré que cette corrosion n'était pas à craindre. Il y a donc lieu de recommander aux agriculteurs l'emploi des superphosphates en couverture.

A vrai dire, cette recommandation est un peu inutile, car, sans attendre les conseils de la chimie, les cultivateurs ont apprécié les avantages de ce mode d'épandage.

Ainsi, il y a trente ans, c'est à peine si l'emploi des engrais au printemps atteignait le cinquième des quantités consommées à l'automne. Tandis qu'aujourd'hui la consommation du premier semestre égale et même dépasse celle du second. Sans doute tout ce qui est employé au printemps ne l'est pas en couverture, mais néanmoins c'est une grande partie qui est ainsi répandue et on peut conclure des quantités d'engrais employées de plus en plus au printemps que l'emploi en couverture est apprécié chaque année davantage.

Les cultivateurs ont donc employé les superphosphates de cette manière, sans écouter d'autres conseils que ceux de la pratique.

Il convient toutefois de mentionner les noms de M. Faucompré et de M. Jouvet, qui, dans le Doubs et le Jura, ont fait tous leurs efforts pour faire apprécier l'emploi du superphosphate en couverture sur les blés.

Essais des superphosphates

On estime la valeur des superphosphates, soit en déterminant la quantité d'acide phosphorique qui se dissout dans l'eau, soit en dosant celle qui se dissout dans un réactif spécial : le citrate d'ammoniaque alcalin.

La première méthode est employée, presque exclusivement, en Angleterre, en Allemagne, aux Utats-Unis, etc. La seconde est répandue en France et en Belgique.

Laquelle doit-on préférer ?

Nous avons vu par les expériences relatées dans ce travail que la partie soluble dans l'eau des superphosphates était, pour une portion, absorbée par les plantes et assimilée, et que l'autre portion était transformée en phosphate tricalcique hydraté également utile dans l'alimentation des végétaux. De ces faits il résulte tout naturellement et à première vue que l'acide phosphorique, soit libre, soit en combinaisons solubles dans l'eau, doit avoir une valeur agricole bien supérieure à la partie phosphatée qui ne se dissout pas dans l'eau.

L'acide phosphorique soluble dans l'eau aura, par les mêmes raisons, une valeur bien supérieure à l'acide phosphorique qui se dissout dans le citrate d'ammoniaque alcalin, mais qui est insoluble dans l'eau.

Cette portion de l'acide phosphorique des superphosphates est, d'après les recherches de Millot [1], engagée dans deux combinaisons de phosphate de peroxyde de fer $2PO^5,Fe^2O^3,8HO$, et $3PO^5,2Fe^2O^38HO$ [2].

On lui a donné le nom d'acide phosphorique *rétrogradé* parce qu'on admet qu'à une certaine phase de la fabrication il a été soluble dans l'eau, mais que par la suite il est devenu insoluble. De là son nom de « rétrogradé », c'est-à-dire qui est retourné en arrière ; qui est retourné à son ancien état d'insolubilité.

En dehors des considérations exposées plus haut, voici des expériences de végétation qui démontrent la supériorité de la partie soluble dans l'eau des superphosphates. Partie constituée principalement par du phosphate monocalcique.

Dans ces expériences, comme dans celles que nous avons déjà citées, le poids des plantes obtenues sans engrais phosphatés est représenté par 100 et on rapporte à ce chiffre le poids de celles obtenues avec divers engrais. La plante choisie était la moutarde blanche, plante à végétation rapide sur laquelle les engrais ont une action très marquée. Les corps fertilisants autres que l'acide phosphorique (azote, potasse, chaux, magnésie, etc) étaient fournis en abondance.

Voici les résultats obtenus en faisant pousser les plantes dans du sable pur, additionné de terre de bruyère :

Sans engrais phosphatés	100
Avec phosphate de fer (dit phosphate rétrogradé)	147
Avec phosphate monocalcique (soluble dans l'eau)	321

Voici d'autres résultats obtenus avec un mélange de sable, de terre de bruyère et de carbonate de chaux :

Sans engrais phosphatés	100
Avec phosphate de fer (dit phosphate rétrogradé)	120
Avec phosphate monocalcique (soluble dans l'eau)	359

(1) *Annales agronomiques*.
(2) Dans un prochain travail, M. J. Joffre traitera spécialement des phosphates de peroxyde de fer.

On voit donc que la supériorité du phosphate monocalcique est considérable (1).

Celle de l'acide phosphorique libre est du même ordre. Les valeurs du phosphate d'ammoniaque et du phosphate potasse, sels très solubles dans l'eau, sont analogues à celles du phosphate monocalcique, avec en plus naturellement l'action de l'azote de l'ammoniaque et celle de la potasse.

Certains auteurs ont représenté l'oxyde de fer et les silicates d'alumine, qui se trouvent dans la terre arable, comme pouvant entraver la supériorité du phosphate soluble. Il n'en est rien. Voici les résultats moyens de deux expériences, l'une faite dans du sable très ferrugineux et additionnée d'argile, auquel on avait ajouté un peu de terre de bruyère, et l'autre faite dans le même mélange mais auquel on avait adjoint du carbonate de chaux

Sans engrais phosphatés	100
Phosphate de fer (dit phosphate rétrogradé)	212
Phosphate monocalcique (soluble dans l'eau)	416

On voit donc que dans toutes les sortes de terres (en laissant de côté les terres des landes de la Bretagne et les terres analogues), la supériorité de l'acide phosphorique soluble dans l'eau est incontestable. Il est donc très intéressant de le doser.

Ce qui serait, sans doute, la perfection dans l'analyse d'un superphosphate qui, en somme, est un mélange de plusieurs corps, c'est que chacun de ces corps ou espèces chimiques, soit indiqué dans l'analyse avec le tant pour cent qui lui appartient. Mais, dans les analyses industrielles, la rapidité est nécessaire et on comprend que l'on soit amené à grouper ensemble plusieurs corps afin d'arriver ainsi à des résultats plus faciles à obtenir. Il serait toutefois absolument nécessaire de grouper ensemble des corps ayant une certaine analogie et des propriétés à peu près semblables.

Or, quand on traite un superphosphate par le citrate pour en faire l'essai, l'acide phosphorique rétrogradé et l'acide phosphorique soluble dans l'eau entrent simultanément en solution. Il en résulte que quand on essaye par le citrate (sans doser à part le soluble à l'eau) on confond ensemble l'acide phosphorique soluble dans l'eau qui a une grande valeur fertilisante, et l'acide phosphorique, combiné au fer, dit rétrogradé, qui n'en a qu'une très faible.

Le dosage par le citrate, c'est donc l'incertitude. Les résultats peuvent représenter des corps qui sont très bons pour les plantes, si c'est du phosphate monocalcique ou de l'acide phosphorique libre qui se sont dissous dans ce réactif. Ils peuvent au contraire représenter des corps qui n'ont qu'une action fort médiocre si ce sont des phosphates de fer, dits phosphates rétrogradés, qui sont entrés en solution.

Les analystes devraient donc donner leur préférence au dosage par la solubilité dans l'eau, comme cela se fait en Angleterre, en Allemagne et aux Etats-Unis.

Ils devraient, tout au moins, doser à part le soluble à l'eau et à part également le soluble au citrate (2).

Analyse des terres arables.

Dans les analyses du sol on dose ordinairement la chaux ; mais sans se préoccuper de la quantité de cette base qui existe à l'état de carbonate. Quoique le carbonate de chaux ne soit nullement un obstacle à la supériorité de l'acide phosphorique soluble dans l'eau, comme on l'a vu par les expériences relatées plus haut, il a néanmoins une action sur lui qu'il serait intéressant de bien étudier. Il y aurait donc lieu dans les analyses de terres arables de doser le carbonate de chaux.

On voit, par ces trois exemples, quelles peuvent être les conséquences des changements que je propose à la théorie actuelle de la préparation et de l'emploi des superphosphates ; mais, sans nul doute, que de nouveaux résultats se dégageront de cette nouvelle manière de voir. Lorsqu'on est en possession d'une théorie exacte, on est certain que les applications s'en multiplieront et on peut espérer, pour le cas qui nous occupe, que les modifications proposées dans ce travail pourront devenir la source d'améliorations importantes, tant dans la fabrication des superphosphates que dans leur emploi en agriculture.

---

(1) J. Joffre. — *Moniteur scientifique*, septembre 1886.
(2) J. Joffre. — *Revue de chimie analytique* du 20 août 1896.

SYNTHÈSES DANS LE GROUPE DE LA TROPINE

SYNTHÈSE DES BASES TROPIQUES MONOCYCLIQUES

Par **M. Richard Willstätter.**

(*Suite*) (1)

Partie théorique.

Nomenclature.

On comprend dans la désignation de bases *tropiques monocycliques* les amines à noyau heptagonal qui sont étroitement liées aux bases tropiques bicycliques proprement dites et en particulier les bases non saturées résultant des précédentes par méthylation ultime et celles qui n'en diffèrent que par la position de la double liaison.

Un mémoire ultérieur traitera des bases oxygénées ; dans celui-ci on s'occupera surtout des deux séries de bases non saturées, à savoir :

1° Le groupe de la méthyltropidine, c'est-à-dire du diméthylaminocycloheptadiène $C^7H^9Az(CH^3)^2$;

2° le groupe du méthyltropane (ou méthylhydrotropidine), c'est-à-dire du diméthylaminocycloheptène $C^7H^{11}Az(CH^3)^2$.

3° Et, en outre, d'une combinaison saturée le diméthylaminocycloheptane $C^7H^{13}Az(CH^3)^2$.

La désignation de méthyltropidine utilisée par Ladenburg et Merling et la dénomination correspondante de méthyltropane reposent sur l'analogie avec la diméthylpipéridine (2) ; elles sont très impropres mais très difficiles à faire disparaître. On sait que le nom de diméthylpipéridine et comme conséquence la nomenclature des produits de méthylation ultime des pyrolidines, pipéridines et de beaucoup d'alcaloïdes provient de ce que A. W. Hoffmann considérait la diméthylpipéridine comme un homologue de la pipéridine. Il est à désirer que, pour ces amines non saturées résultant de la rupture du noyau, on adopte une désignation modifiée qui permette de distinguer ces bases des isomères cycliques auxquelles elles ont indûment emprunté leur nom. Peut-être pourrait-on employer un préfixe ; sur le conseil amical de M. le Prof. A. v. Baeyer je proposerai le préfixe des (correspondant au latin dis et au français dés).

Pour préciser la position des doubles liaisons ou des substituants dans les bases monocycliques, on doit numéroter les atomes de carbone du noyau en commençant par l'atome de carbone qui est lié à l'atome d'azote comme l'indique le schéma suivant (I). On désignera par C_1 le carbone en α et par C_2 le carbone en β, etc. De même on prendra comme point de départ pour la désignation des dérivés du tropane le schéma II.

```
     Az(CH³)²
        |
C — C — C              C — C ————————— C
|7  1  2|              |7  |1         2|
       3C              |   Az — CH³  3C
|6  5  4|              |6 5|          4|
C — C — C              C — C ————————— C
    I                        II
```

Démonstration de l'existence d'un noyau carboné dans les bases tropiques monocycliques,

Pour la préparation de la synthèse de la tropidine on se servit de l'étude préliminaire des bases non saturées mentionnées et des réactions qui conduisent de ces bases aux dérivés proprement dits du tropane. Il était important, au début de ces recherches, d'apporter la preuve que les bases tropiques monocycliques contiennent une chaîne à 7 atomes de carbone. Cette existence fut démontrée dans la tropine par sa décomposition en acide pimélique normal et pour l'ecgonine par sa décomposition en subérone. Si d'après cela, dans les dérivés bicycliques du tropane, aucun doute ne pouvait subsister sur l'existence de la chaîne à 7 atomes, des migrations et des transformations de système n'étaient en aucune façon impossibles dans les produits de décomposition basiques, produits de méthylation ultime.

En particulier, l'α-méthyltropidine se transforme facilement, d'après Merling, en un isomère possédant d'autres propriétés (β-méthyltropidine).

L'α-méthyltropidine prend par réduction 2 atomes d'hydrogène et donne le Δ^4-méthyltropane, celui-ci fixe l'acide chlorhydrique sur sa double liaison et donne un produit d'addition saturé, le 4-chlorodiméthylaminocycloheptane. Si on remplace dans la base chlorhydrique l'atome d'halogène par l'hydrogène, ce qui ne réussit que difficilement par l'emploi de poudre de zinc et d'acide iodhydrique concentré, on arrive à la substance mère des bases tropiques heptacycliques, le diméthylaminocycloheptane (tétrahydrométhyltropidine). Cette base est facile à identifier avec le produit de la méthylation ultime de la

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, septembre 1902, p. 625.
(2) *Berichte*, **34**, 371.

cycloheptanamine (subérylamine) décrite dans la précédente communication et qui fut préparée à partir de la subérone et à partir de l'acide cycloheptanecarbonique.

En outre, le produit de la réaction donna par distillation de l'hydrate d'ammonium quaternaire le cycloheptène, le troisième carbure à chaîne heptagonale obtenu à partir de la tropine. Une petite quantité de cyclohoptène fut transformée en iodure de subéryle et subérol et l'oxydation de ce dernier compléta le passage de la tropidine à la subérone. Les différentes phases de cette opération sont résumées par les formules suivantes :

$CH^2 — CH — CH$ / $AzCH^3$ CH / $CH^2 — CH — CH^2$ → $Az(CH^3)^2$ / $CH^2 — CH — CH$ / CH / $CH^2 — CH = CH$ → $Az(CH^3)^2$ / $CH^2 — CH — CH^2$ / CH^2 / $CH^2 — CH = CH$ →

Tropidine | α-méthyltropidine | Δ^4-méthyltropane

$Az(CH^3)^2$ / $CH^2 — CH — CH^2$ / CH^2 / $CH^2 — CH^2 — CHCl$ → $Az(CH^3)^2$ / $CH^2 — CH — CH^2$ / CH^2 / $CH^2 — CH^2 — CH^2$ → $CH^2 — CH = CH$ / CH^2 / $CH^2 — CH^2 — CH^2$ →

Base chlorhydrique | Diméthylaminocycloheptane | Cycloheptène

$CH^2 — CHI — CH^2$ / CH^2 / $CH^2 — CH^2 — CH^2$ → $CH^2 — CHOH — CH^2$ / CH^2 / $CH^2 — CH^2 — CH^2$ → $CH^2 — CO — CH^2$ / CH^2 / $CH^2 — CH^2 — CH^2$

Iodure de subéryle | Subérol | Subérone

α-Méthyltropidine. — Le dernier mode de synthèse des composés du tropane a pour origine le cycloheptadiène et conduit au Δ^2-diméthylaminocycloheptène. Celui-ci, un méthyltropane, ne peut être transformé en un dérivé du système bicyclique, à cause du voisinage de la double liaison et du groupement aminé. Il était donc nécessaire de suivre une autre voie, passage de la tropidine, matière première, à l'α-méthyltropidine, puis au Δ^4-méthyltropane facilement transformable en dérivés du tropane.

Le monobromhydrate du cycloheptatriène qui se forme à froid en employant une molécule d'acide bromhydrique, réagit sur la diméthylamine en solution benzénique déjà à la température ordinaire en donnant facilement le diméthylamino-cycloheptadiène ; avec la méthylamine, on obtient avec la même facilité le méthylaminocyclo-heptadiène secondaire, isomère de la tropidine.

La première de ces deux bases (base tertiaire) a été identifiée tant par comparaison directe que par l'étude de ses sels avec l'α-méthyltropidine qui se forme, d'après Merling, par distillation de l'hydrate de tropidineméthylammonium.

Cette identité trouve une confirmation remarquable dans l'isomérisation du diméthylaminocycloheptadiène synthétique ; quand on le chauffe, il se transforme en β-méthyltropidine, qui, d'après ce que l'on sait, se dédouble, sous l'action des acides et des alcalis en diméthylamine, et tropilène $C^7H^{10}O$.

Huit formules de constitution peuvent être envisagées pour les deux méthyltropidines. S'il n'est pas encore possible maintenant d'indiquer avec certitude la place des doubles liaisons, il est cependant vraisemblable que les deux formules de constitution sont les suivantes :

$Az(CH^3)^2$ / $CH^2 — CH — CH$ / CH / $CH^2 — CH = CH$ | $Az(CH^3)^2$ / $CH — C = CH$ / CH^2 / $CH — CH^2 — CH^2$

α-méthyltropidine | β-méthyltropidine

Les considératious développées par Johannes Thiele, sur les additions à des systèmes de liaisons doubles voisines, conduisent à cette déduction que, si dans les carbures d'hydrogène à 2 liaisons doubles comme le butadiène, le cyclopentadiène, et le cyclohoptadiène, le brôme s'ajoute en position 1-4, dans les carbures à trois liaisons doubles voisines comme le tropilidène, les additions, d'acide bromhydrique par exemple, doivent se faire en position 1-6.

Il s'ensuit que la formation du monobromhydrate de tropilidène et de l'α-méthyltropidine doit se formuler comme suit :

$$\begin{array}{lll} CH^2 - CH = CH & & CH^2 - CHBr - CH \\ | \qquad\qquad\quad | & & | \qquad\qquad\quad \| \\ | \qquad\qquad\quad CH + HBr = & & | \qquad\qquad\quad CH \\ | \qquad\qquad\quad \| & & | \qquad\qquad\quad | \\ CH = CH - CH & & CH^2 - CH = CH \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} & & \qquad\quad Az(CH^3)^2HBr \\ & & \qquad\quad | \\ CH^2 - CHBr - CH & & CH^2 - CH - CH \\ | \qquad\qquad\quad \| & & | \qquad\qquad\quad \| \\ | \qquad\qquad\quad CH + AzH(CH^3)^2 = & & | \qquad\qquad\quad CH \\ | \qquad\qquad\quad | & & | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2 - CH = CH & & CH^2 - CH = CH \end{array}$$

L'α-méthyltropidine est ainsi vraisemblablement le Δ^{24}-diméthylaminocycloheptadiène, ce qui est tout à fait d'accord avec sa formation à partir de la tropidine

$$\begin{array}{lll} & & \qquad\quad Az(CH^3)^2 \\ & & \qquad\quad | \\ CH^2 - CH \text{——} CH & & CH^2 - CH - CH \\ | \qquad | \;\; CH^3 \;\; \| & & | \qquad\qquad\quad \| \\ | \qquad Az \!\!<\!\! -CH^3 \; CH & = H^2O + & | \qquad\qquad\quad CH \\ | \qquad | \;\; OH \quad\;\; | & & | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2 - CH \text{——} CH^2 & & CH^2 - CH = CH \end{array}$$

Cette formule de constitution de l'α-méthyltropidine rend compte de toutes les réactions de cette base, particulièrement des transformations de ses produits d'addition avec l'acide chlorhydrique dont, il sera parlé dans le (3e alinéa) du chapitre B, en particulier le passage de l'α-méthyltropidine d'un côté au chlorométhylate d'isotropidine, de l'autre au chlorométhylate de tropidine et sa transformation en α-méthyltropine.

Au contraire, les 2 formules suivantes qui peuvent être prises en considération à cause de l'obtention de la base à partir de la tropidine ne peuvent expliquer le passage de la base chlorhydrique obtenue à partir de l'α-méthyltropidine au chlorométhylate d'isotropidine

$$\begin{array}{ll} \qquad\quad Az(CH^3)^2 & \qquad\quad Az(CH^3)^2 \\ \qquad\quad | & \qquad\quad | \\ CH^2 - CH - CH & CH^2 - CH - CH^2 \\ | \qquad\qquad\quad \| & | \qquad\qquad\quad | \\ | \qquad\qquad\quad CH & | \qquad\qquad\quad CH \\ | \qquad\qquad\quad | & | \qquad\qquad\quad \| \\ CH = CH - CH^2 & CH = CH - CH \end{array}$$

La β-méthyltropidine obtenue par migration de la liaison, est très vraisemblablement le $\Delta^{1,6}$-diméthylaminocycloheptadiène, car la séparation facile du reste basique prouve que l'azote, dans cette amine, est lié à un carbone secondaire.

La deuxième double liaison doit se trouver toujours en position $\Delta^2 = \Delta^6$, car le produit de décomposition de la base, le tropilène, donne par oxydation l'acide adipique, et par suite la double liaison est voisine du carbonyle. Dans la chaîne stable de la β-méthyltropidine, les doubles liaisons sont aussi rapprochées que possible du groupement aminé.

La transformation de la β-méthyltropidine en tropilène est représentée par les formules suivantes :

$$\begin{array}{lllll} \quad Az(CH^3)^2 & & \left[\begin{array}{l} \qquad OH \\ \qquad | \\ CH - C = CH \\ \| \qquad\qquad | \\ \| \qquad\qquad CH^2 \\ \| \qquad\qquad | \\ CH - CH^2 - CH^2 \end{array} \right] & & \\ \quad | & & & & CH^2 - CO - CH \\ CH - C = CH & \longrightarrow & & \longrightarrow & | \qquad\qquad\quad \| \\ \| \qquad\quad | & & & & | \qquad\qquad\quad CH \\ \| \qquad\quad CH^2 & & & & | \qquad\qquad\quad | \\ \| \qquad\quad | & & & & CH^2 - CH^2 - CH^2 \\ CH - CH^2 - CH^2 & & & & \end{array}$$

β-méthyltropidine — Tropilène

Bases correspondant au cycloheptène (méthyltropane).

Par méthylation ultime du tropane, on obtint (1) il y a quelques années la base plus riche en hydrogène et correspondant à l'α-méthyltropidine $C^7H^{11}Az(CH^3)^2$, une méthylhydrotropidine, ou plus brièvement un méthyltropane. Plus récemment les cycloheptènamines isomères et leurs transformations en dérivés du tropane ont été étudiées plus à fond ; par sept procédés on a obtenu trois mé-

(1) R. Willstätter. — *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, 30, 721.

thyltropanes différents parmi lesquels, un seulement, la base Δ^4, put être transformé en tropidine pure.

La diméthylaminocycloheptène peut exister sous 4 formes isomères qui se différencient par la place de la double liaison. Ce sont :

```
      Az(CH3)2                 Az(CH3)2               Az(CH3)2               Az(CH3)2
         |                        |                      |                      |
CH2 — C = CH              CH2 — CH — CH          CH2 — CH — CH2         CH2 — CH — CH2
|          |              |          ||          |           |          |           |
|         CH2             |          CH          |           CH         |          CH2
|          |              |          |           |           ||         |           |
CH2 — CH2 — CH2           CH2 — CH2 — CH2        CH2 — CH2 — CH         CH2 — CH = CH
```

Δ^1-méthyltropane (hypothétique) Δ^2-méthyltropane Δ^3-méthyltropane Δ^4 méthyltropane

La formule de constitution de 2 des isomères connus, a été établie avec certitude ; ce sont les Δ^2 et Δ^4-méthyltropanes ; le 3e isomère est très vraisemblablement la base Δ^3 ; au contraire, le Δ^1 méthyltropane n'a pas encore été obtenu.

Du reste, l'existence de formes isomères cis et cis-trans des méthyltropanes est possible théoriquement ; mais en considérant les formules suivantes :

```
                CH2 — CH2 — C — H
                 |          ||
(CH3)2Az — CH               ||          cis Δ4-méthyltropane
                 |          ||
                CH2 — CH2 — C — H
```

et

```
          CH2 — C — H
         /      ||
     CH2      H — C — CH2
         \            /
          CH        /            cis–trans Δ4-méthyltropane
          |  \ CH2
          |
       Az(CH3)2
```

on voit que la formation de ces modifications ne pourrait avoir lieu que par une torsion considérable de la chaîne des atomes de carbone.

De tels cas d'isomérie géométrique n'ont pas encore été signalés dans les combinaisons analogues du type de l'acide tétrahydrobenzoïque.

D'ailleurs, d'après les modes de formation des bases désignées comme les Δ^3 et Δ^4-méthyltropanes, il apparaît comme bien invraisemblable qu'elles possèdent la même constitution et soient entre elles comme les acides maléique et fumarique. L'une des bases s'obtient notamment à partir de la méthyltropidine, l'autre à partir de la méthyltropine par réduction au moyen de sodium en solution alcoolique.

De formes géométriquement isomères, on n'obtiendrait dans l'un des cas presque seulement que l'isomère cis, dans l'autre l'isomère cis-trans presque seul, dans les mêmes conditions. L'hypothèse d'une isomérie géométrique est donc à rejeter.

Δ^2-*méthyltropane*. — Cette base que l'on décrit dans le présent travail s'obtient :

1° Dans l'action de la diméthylamine sur le bromure de cycloheptène en présence de solvants indifférents.

2° Par méthylation complète du Δ^2-aminocycloheptène formé à partir de l'amide de l'acide Δ^2-cycloheptènecarbonique et de l'hypobromite de sodium, puis distillation de l'hydrate d'ammonium quaternaire. Il se forme en même temps du cycloheptadiène.

3° Dans l'action de la diméthylamine sur le monobromhydrate du cycloheptadiène en présence de solvants indifférents.

D'après ces modes de formation, la base possède la double liaison en Δ^2. Sa formation à partir du cycloheptadiène prouve l'identité du carbure d'hydrogène formé à partir de la subérone ou à partir du tropane.

Le Δ^2-méthyltropane fixe les hydracides et le brome et les produits d'addition ne sont pas transformables en dérivés ammoniacaux du tropane.

Le Δ^4-méthyltropane s'obtient très facilement par réduction de l'α méthyltropidine par le sodium en solution alcoolique, la base doublement non saturée fixant quantitativement deux atomes d'hydrogène suivant l'équation :

```
       Az(CH3)2                          Az(CH3)2
          |                                 |
CH3 — CH — CH                     CH2 — CH — CH2
|           ||                    |           |
|           CH  +  H2  =          |          CH2
|           |                     |           |
CH2 — CH = CH                     CH2 — CH = CH
```

D'après les recherches précédemment citées de J. Thiele sur les additions des doubles liaisons voisines, on devait attendre dans le cas particulier la formation du Δ^3-méthyltropane par fixation d'hydro-

gène en position 1-4, c'est-à-dire aux 2e et 5e atomes de carbone. Cependant, l'étude du bromure montre qu'il s'agit là, de la base Δ^4. Son bromure se transforme à la température du bain-marie en bromo-méthylate de bromotropane et ce dernier donne par séparation d'acide bromhydrique au moyen de soude étendue un bromoalkylate de tropidine suivant la formule :

```
          Az(CH³)²
             |
CH² — CH — CH²              CH² — CH ——— CH²               CH³ — CH ——— CH²
|              |            |      |  CH³  |               |      |  CH³  |
|             CH²  ——>      |     Az<—CH³ CH²    ——>       |     Az<—CH³ CH
|              |            |      |  Br   |               |      |  Br   ||
CH² — CHBr — CHBr           CH² — CH ——— CHBr              CH² — CH ——— CH
```

La double liaison du méthyltropane émigre et il se forme un dérivé du tropane ; si la double liaison se trouve entre C_4 et C_5 le sel ammonium non saturé possède la double liaison dans la chaîne pipéridique, comme c'est le cas dans le dérivé de la tropidine ; si la double liaison se trouvait entre C_4 et C_3, on aurait au contraire un sel ammonium en chaîne pyrrolidique et on arriverait au bromure d'isotropidineméthylammonium

```
CH — CH ——— CH²
||    |  CH³  |
||   Az<—CH³ CH²
||    |  Br   |
CH — CH ——— CH²
```

La règle de l'addition en 1-4, dont on n'a pas encore trouvé d'exemple, chez de nombreuses bases non saturées, semble cependant, dans la réduction de l'α-méthyltropidine, subir une exception. Elle consiste en l'addition d'acide chlorhydrique à l'α-méthyltropidine, comme on le montrera dans le 3e paragraphe (chapitre B).

Le Δ^3-méthyltropane se forme, légèrement impur toutefois, dans trois réactions.

1° Par méthylation ultime du tropane, c'est-à-dire par distillation de l'hydrate de méthylammoniumtropane, suivant l'équation :

```
                                            Az(CH³)²
                                               |
CH² — CH ——— CH²                       CH² — CH — CH²
|      |  CH³  |                       |              |
|     Az<—CH³ CH² = H²O +              |             CH²
|      |  Br   |                       |              |
CH² — CH ——— CH²                       CH = CH — CH²
```

Comme impureté la base tertiaire obtenue contient du tropane régénéré ; au contraire, on ne put déceler une quantité appréciable de base Δ^4.

2° Par réduction de la méthyltropine au moyen du sodium et de l'alcool.

```
     Az(CH³)²                                Az(CH³)²
        |                                       |
CH² — CH — CH²                           CH² — CH — CH²
|             |                          |             |
|           CHOH + H² = H²O +            |            CH²
|             |                          |             |
CH = CH — CH²                            CH = CH — CH²
```

On obtient aussi une petite quantité de la base Δ^4 et une quantité très faible de l'amine alcool régénéré.

3° A partir du bromométhylate de bromotropane le produit d'isomérisation du bromure de Δ^4 méthyltropane, par l'action de la plupart des agents de réduction. Ce sel ammonium du bromotropane présente, comme les combinaisons bromées et iodées analogues relatives à la diméthylpipéridine une manière très remarquable de se comporter à la réduction ; l'atome d'halogène lié au carbone, et celui lié à l'azote s'en vont ensemble et sans être remplacés par de l'hydrogène ; il s'ensuit que la chaîne de l'azote est ouverte et qu'une double liaison est formée, suivant les formules :

```
                                                 Az(CH³)²
                                                    |
CH² — CH ——— CHBr                            CH² — CH — CH²
|      |  CH³  |                             |             |
|     Az<—CH³ CH² + H² = 2 HBr +             |            CH
|      |  Br   |                             |             ||
CH² — CH ——— CH²                             CH² — CH² — CH
```

Pendant que la base primitive est régénérée des dérivés halogénés de la diméthylpipéridine, il se forme à partir du bromure du Δ^4-méthyltropane un isomère caractéristique et distinct de ce dernier qui est ainsi obtenu à l'état pur. Par addition, puis élimination du brome il s'est effectué ainsi une migration de la double liaison (comparer chapitre C du 3e paragraphe.)

Le Δ^3-méthyltropane donne des produits d'addition avec le brome et les hydracides qui se transforment facilement en dérivés bicycliques du tropane.

Partie expérimentale.

I. — Bases avec deux doubles liaisons

1. *Diméthylaminocycloheptadiène* (*α-méthyltropidine*) $C^7H^9Az(CH^3)^2$.

Préparation à partir de la tropidine. — Merling [1] a préparé cette base par distillation de l'oxyde de tropidine méthylammonium et il a observé sa migration en son isomère la β-méthyltropidine par chauffe à 140°-150° ; il a décrit le platinate et l'aurate de la base α.

Préparée d'après les indications de Merling, l'amine est souillée d'une huile non azotée (tropilène) dont on la débarrasse en reprenant par l'acide chlorhydrique étendu, extrayant la solution à l'éther, puis précipitant de nouveau la solution aqueuse par un alcali.

On constata que l'α-méthyltropidine peut être distillée dans le vide sans subir de migration et peut être obtenue par suite entièrement pure de cette manière. Elle bout à point fixe à 73° sous 15 millimètres de pression [mercure dans la vapeur, température du bain 90°] et distille incolore ; le poids spécifique de la base distillée est $d_4^{14} = 0{,}9125$.

La méthyltropidine distillée ne renferme pas trace de la base β, car sa solution dans les acides minéraux étendus reste claire à l'ébullition et ne donne pas l'odeur du tropilène. Pour identifier la base distillée et la base brute, ce qui était important pour la comparaison avec une méthyltropidine d'une autre origine, on a comparé les sels d'or et de platine des deux produits : ils se sont trouvés être identiques.

Platinate (de la méthyltropidine distillée). — Précipité qui se sépare immédiatement cristallisé sous forme de prismes microscopiques et d'aiguilles. Le sel cristallise dans l'eau chaude en longues aiguilles, en cristaux ayant la forme de lancettes ou en prismes qui sont disposés obliquement par rapport à des séries parallèles de petits prismes. Point de fusion 172° avec décomposition (173°-174° d'après Merling.)

Aurate (de la base distillée). — D'après Merling, précipité très peu soluble qui abandonne de l'or par chauffe avec l'eau. Cette dernière propriété provient sans doute de la présence d'une trace de tropilène. Le chloroaurate est soluble dans l'eau chaude sans décomposition et très soluble dans l'alcool ; de cette solution il est précipité par l'eau en lamelles minces irisées. Le point de fusion se trouve aux environs de 100° mais il n'est pas précis.

Régénération de l'oxyde d'α-méthyltropidine méthylammonium. — Les indications relatives à la décomposition de cet hydrate d'oxyde doivent être complétées par l'observation suivante ; cette base ammoniée doublement non saturée fournit également par dédoublement une base tertiaire au moins en petite quantité.

A partir de 130 grammes d'α-méthyltropidine on a isolé outre 64 grammes de tropilidène, 1,3 gr. d'amine régénérée qui a pu être identifiée avec l'α-méthyltropidine à l'aide de son chloroplatinate fondant à 172° ; il se forme sans doute davantage de cette base tertiaire, mais à la température élevée où s'effectue la réaction elle se transforme partiellement en β-méthyltropidine qui est dédoublée avec formation de tropilène. C'est ainsi que s'explique la présence régulière dans la tropilidine de tropilène qu'on peut déceler par la phénylhydrazine.

Synthèse à partir du cycloheptatriène.

Le monobromhydrate de l'hydrocarbure fournit par l'action de la diméthylamine de l'α-méthyltropidine homogène. Tout d'abord je fis agir la diméthylamine en solution méthylalcoolique exempte d'eau. On obtient dans ces conditions 55 à 60 % de base α distillée et il se forme en outre une grande quantité de produits exempts d'azote constitués, pour la plus grande partie, par l'éther méthylique d'un alcool non saturé (cycloheptadiénol méthyléther) [2]. La solution alcoolique de l'amine agit donc partiellement comme un alcoolate. On peut améliorer notablement la préparation de la méthyltropidine en employant la diméthylamine en solution dans le benzène anhydre ; dans ce cas, il ne se produit pas de produits accessoires et on obtient avec un rendement presque quantitatif le produit brut de la réaction ; pour la base distillée on arrive à obtenir 21 grammes pour 28,3 gr. de bromure, c'est-à-dire 92 % de la quantité calculée.

On ajoute au bromhydrate la solution refroidie de diméthylamine dans le benzène (à environ 25 %), contenant environ trois molécules de base. Habituellement, l'action est déjà manifeste au bout de quelques instants, la liqueur s'échauffe, le bromhydrate se sépare cristallisé et on doit empêcher par un refroidissement énergique la réaction de devenir trop vive. Au bout d'une journée à la température habituelle, la réaction est terminée ; on agite le liquide, sans le séparer du précipité, avec de l'acide chlorhydrique étendu. On décante la couche benzénique et on met la base en liberté au moyen de

---

(1) *Berichte*, **24**, 3118.

(2) C'est une huile d'une odeur analogue à celle de la subérone bouillant à 166° et dont la composition est $C^8H^{12}O$.

potasse en cylindre. Le produit de la réaction est ensuite séché avec de la baryte et distillé dans le vide.

Le diméthylaminocycloheptadiène bout à 66° sous 10 millimètres de pression (thermomètre dans la vapeur jusqu'à 12°, température du bain 78°) et à part quelques gouttes passe entièrement dans un degré d'intervalle ; le poids spécifique déterminé avec le pyknomètre de Sprengel-Landolt est $d_4^{14} = 0{,}9113$, $d_4^{20} = 0{,}9075$.

0,2433 gr. donnent . . . . 0,7003 gr. CO^2 et 0,2448 gr. H^2O

	Calculé pour $C^9H^{15}Az$	Trouvé
C	78,72	78,50
H	11,04	11,18

La base synthétique a été obtenue à partir du cycloheptatriène provenant de la subérone (22,1 gr. C^7H^8 donnent 21 grammes $C^9H^{15}Az$ brut) ainsi qu'à partir du tropilidène ; les bases obtenues par les deux méthodes sont identiques et s'accordent complètement par toutes leurs propriétés et par les caractères spécifiques de leurs sels avec l'α méthyltropidine sans trace de base β ; en chauffant avec les acides minéraux on n'a observé ni séparation de tropilène ni même son odeur.

Sel de platine $[C^9H^{15}AzHCl]^2PtCl^4$ (de la méthyltropidine synthétique). — Il est très peu soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'eau chaude et se dépose en fines aiguilles et en prismes. Recristallisé le platinate se présente sous forme de prismes rouge orangé qui sont disposés latéralement vis-à-vis d'agrégats parallèles de petits prismes et aussi sous forme de piques ou de lancettes. Il est anhydre et fond en se boursouflant à 172-°173°.

0,2912 gr. donnent . . . . 0,0831 gr. Pt

	Calculé pour $C^{18}H^{32}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt	28,48	28,54

L'aurate $C^9H^{15}AzH.Cl.AuCl^3$ est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool. Pour l'échantillon analysé on l'a précipité par l'eau de sa solution alcoolique concentrée sous forme de lamelles chatoyantes jaune bronze qui au microscope présentent des contours hexagonaux ; il fond mal vers 99°.

0,2235 gr. donnent . . . . 0,0930 gr. Au

	Calculé pour $C^9H^{16}AzCl^4Au$	Trouvé
Au	41,32	41,61

Migration en β-méthyltropidine. — Merling a indiqué, comme caractéristique pour l'α-méthyltropidine, la transformation remarquable déterminée par l'action de la chaleur en un isomère que les acides et les alcalis décomposent en tropilène et diméthylamine.

Le diméthylaminocycloheptadiène présente cette réaction. On fait bouillir pendant une demi-heure au réfrigérant ascendant 1 gramme de base et on distille : point d'ébullition (201° non corrigé). (Point d'ébullition de la base d'après Merling 204°-205°). Le distillat chauffé avec l'acide chlorhydrique fournit le tropilène (0,5 gr.) présentant exactement le point d'ébullition 184° (non corrigé) et les propriétés indiquées par Ladenburg. L'isomérisation a paru se produire plus lentement et plus difficilement que l'on aurait pu s'y attendre d'après la description de Merling.

En conséquence je me suis convaincu que l'α-méthyltropidine obtenue à partir de la tropidine se comporte de la même façon que si l'on opère sur de petites quantités de base purifiée par distillation. Soumis à l'action de la chaleur 1 gramme ne présente aucune élévation de température spontanée et distille au-dessous de 190° ; le distillat ne renfermait pas beaucoup de base β.

Un autre échantillon fut chauffé 5 minutes à l'ébullition ; après cela il renfermait encore de l'α-méthyltropidine qui a pu être caractérisée par son chloroplatinate. Au contraire, avec des quantités plus grandes de base α brute, c'est-à-dire dans les conditions indiquées par Merling, j'ai observé la même allure de réaction que lui.

2. *Méthylaminocycloheptadiène* $C^7H^9AzH.(CH^3)$.

Comme matière première pour les expériences synthétiques qui sont décrites dans le 4e paragraphe on prépare la base secondaire correspondant à l'α-méthyltropidine par l'action de la méthylamine en solution benzénique sur le bromhydrate de tropilidène. La réaction se produit régulièrement comme pour la formation de la méthyltropidine et ne paraît pas s'écarter beaucoup quant à la formation de la base secondaire de celle qui correspond à l'équation :

$$C^7H^9Br + AzH^2.\ CH^3 = C^7H^9AzH.\ CH^3.\ HBr.$$

On a employé une quantité de solution benzénique correspondant à quatre molécules de méthylamine ; la réaction a la même allure que celle qui nous a permis de préparer la méthyltropidine, avec cette différence que le bromhydrate se sépare sous forme huileuse et qu'il ne se concrète que dans un mélange réfrigérant. On isole de la manière indiquée le produit de l'opération et on le purifie par distillation sous pression réduite. Il passe jusqu'à la dernière goutte entre 65° et 66° (thermomètre dans la vapeur jusqu'à 10° ; température du bain 82°) sous la pression de 11 millimètres (à 82° sous 21,5 mm. sous

(1) *Berichte*, **24**, 3123. — (2) *Liebig's Annalen*, **257**, 138.

forme d'une huile limpide et incolore (36 grammes pour 70 grammes de bromure) d'une odeur faiblement basique.

0,3014 gr. donnent . . . . 0,8618 gr. CO^2 et 0,2873 gr. H^2O

	Calculé pour $C^8H^{13}Az$	Trouvé
C	77,94	77,98
H	10,66	10,59

Le méthylaminocycloheptadiène dissout l'eau en grande quantité, à froid seulement ; il est difficilement soluble dans l'eau froide, encore plus difficilement dans l'eau chaude. Il fixe avidement l'acide carbonique en donnant un carbonate sirupeux ; il réagit violemment sur le sulfure de carbone et sur l'isocyanate de phényle en donnant une nitrosamine huileuse.

La solution aqueuse de la base donne avec l'acide picrique un précipité huileux. Avec le chlorure d'or, il se forme une précipitation abondante qui, d'abord huileuse, cristallise rapidement en belles aiguilles jaune-orange fondant à 85°.

Si on chauffe la base dans un tube à essais jusqu'à ébullition violente, elle subit la transformation mentionnée pour l'α-méthyltropidine en donnant un produit de transformation décomposable par chauffe avec l'acide chlorhydrique avec formation de tropilène ; c'est donc l'homologue inférieur de la β-méthyltropidine.

Dérivés du méthylaminocycloheptadiène.

Sel de platine $(C^8H^{13}Az.HCl)^2PtCl^4$. — La solution de 0,2 gr. de base dans 2 grammes d'acide chlorhydrique à 3 % ne donne aucun précipité avec l'acide chloroplatinique à 10 %, mais après quelques minutes, le sel commence à se séparer en agrégats de feuillets cristallins de couleur orangée, plats, ayant souvent la forme de losanges. Cristallisé dans l'eau, où il est facilement soluble à la température d'ébullition, difficilement à froid, il forme des prismes durs de couleur orangée qui sont exempts d'eau de cristallisation et fondent exactement à 134-135.

0,2095 gr. donnent . . . . 0,0628 gr. Pt

	Calculé pour $C^{16}H^{28}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt	29,70	29,98

Combinaison benzoylée $C^7H^9AzCH^3COC^6H^5$. — En la benzoylant d'après la méthode de Schotten-Baumann, l'amine secondaire donne un composé qui se solidifie par agitation ; celui-ci est extrêmement soluble dans l'eau, très facilement dans l'alcool, facilement dans l'éther de pétrole bouillant, difficilement dans ce solvant froid. Ce dérivé benzoylé cristallise en feuillets hexagonaux allongés, quand on ajoute avec précaution de l'eau à sa solution alcoolique ; pour l'analyse on le fit cristalliser de nouveau dans la ligroïne et on l'obtint en tables allongées avec des angles presque droits qui fondent à 65-67.

0,1916 gr. donnent . . . . 0,5591 gr. CO^2 et 0,1328 gr. H^2O

	Calculé pour $C^{15}H^{17}OAz$	Trouvé
C	79,22	79,58
H	7,56	7,70

Phénylsulfo-urée $(C^8H^{12}Az)(C^6H^6Az)CS$. — Si on ajoute de l'isocyanate de phényle à une dissolution éthérée de méthylaminocycloheptadiène, le liquide s'échauffe et l'urée se sépare sous forme d'un magma de cristaux incolores. Ce composé est insoluble dans l'eau très facilement soluble dans l'alcool chaud, facilement dans l'aloool froid, très facilement dans l'éther acétique.

Par cristallisations répétées dans l'alcool, on obtient toujours la sulfoürée sous deux formes qui ont un point de fusion différent ; mais les cristaux triés de chacune des deux formes donnent par nouvelle cristallisation un mélange des deux formes ; aussi cette apparence n'apporte aucun doute sur l'unité de la base, contre laquelle d'ailleurs aucune observation n'a permis de s'élever. Ces cristaux forment des prismes blanc mat, des aiguilles et des feuillets fondant à 117-118° et des tables dures transparentes, la plupart du temps de forme carrée fondant à 125-126°.

0,1754 gr. donnent . . . . 0,1575 gr. SO^4Ba

	Calculé pour $C^{15}H^{18}Az^2S$	Trouvé
S	12,41	12,33

Bases avec une double liaison.

3. Δ^4-*diméthylaminocycloheptène* (Δ^4-*méthyltropane*)

```
              Az(CH³)²
                 |
CH² — CH — CH²
 |                     |
 |                    CH²
 |                     |
CH² — CH = CH
```

L'α-méthyltropidine fixe facilement par réduction au moyen de sodium en présence d'alcool 2 atomes d'hydrogène et se transforme quantitativement en Δ^4-diméthylaminocycloheptène dont la constitution se déduit des réactions de son bromure (voir communication III). Le produit de réduction est sensiblement exempt de produit initial qui se laisse déceler même en petite quantité par la délicate réaction du tropilène, et d'autre part la réduction ne dépasse pas la formation de la base à une liaison double. Celle-ci se laisse très bien titrer, en particulier en solution bromhydrique, au moyen du brome dont elle fixe 2 atomes.

Le Δ^4méthyltropane fut préparé d'un côté à partir de l'α-méthyltropidine obtenue par méthylation ultime de la tropidine, d'autre part à partir du composé synthétique et les bases obtenues ainsi furent comparées elles-mêmes, et sous forme de leurs sels, et de leurs produits d'addition sans révéler la moindre différence.

On dissout 30 grammes d'α-méthyltropidine dans 150 grammes d'alcool absolu et on introduit rapidement dans le liquide bouillant, dans un ballon muni d'un puissant réfrigérant à reflux, 50 grammes de sodium, dont on accélère la solution par l'addition graduelle de 350 grammes d'alcool. Puis on distille l'alcool et la base dans un courant de vapeur d'eau, on neutralise le distillat à l'acide chlorhydrique et on réduit la solution à un faible volume. Par addition de potasse en plaques, on met alors la base en liberté. On en sépare la plus grande partie de la solution alcaline. Un lavage à l'éther de cette solution en fournit encore une petite quantité.

Après dessiccation sur de la potasse caustique, le Δ^4-méthyltropane distille presque complètement à 185-187° (thermomètre de la vapeur jusqu'à 120° ; pression 720 millimètres, point d'ébullition corrigé 189°) sans décomposition, sous forme d'une huile incolore, d'une odeur analogue à celle de la tropidine (portion principale, 25 grammes) de poids spécifique $d_4^{14} = 0{,}8866$.

I 0,2401 gr. donnent . . . 0,6850 gr. CO^2 et 0,2658 gr. H^2O
II 0,1635 » » . . . 15,3 c. c. d'azote à 19° et 729 mm de pression
III 0,2614 » » . . . 0,7466 gr. CO^2 et 0,2873 H^2O

	Calculé pour $C^9H^{17}Az$	Trouvé I	Trouvé II	Trouvé III
C	77,58	77,81	»	77,90
H	12,33	12,30	»	12,21
Az	10,09	—	10,22	—

La base est très difficilement soluble dans l'eau froide. encore plus difficilement dans l'eau chaude. En solution sulfurique, elle décolore instantanément le permanganate en grande quantité. Elle donne des précipités cristallins avec le chlorure de platine et l'acide picrique ; au contraire, le chlorure d'or donne avec le Δ^4-méthyltropane ou avec une dissolution de son chlorhydrate un précipité huileux qui ne cristallise même pas après un long abandon, mais qui au contraire se décompose avec séparation d'or.

Sels du Δ^4-diméthylaminocycloheptène.

Platinate $(C^9H^{17}AzHCl)^2PtCl^4$. — Par addition de chlorure de platine à la solution de la base dans l'acide chlorhydrique, il se forme aussitôt un abondant précipité cristallin de couleur rouge brique qui est formé par des prismes microscopiques. Les parties qui ont cristallisé lentement sont formées de pyramides hexagonales rouge-clair. Ce platinate est facilement soluble dans l'eau chaude (dans 7,7 à 7,8 parties d'eau bouillante) difficilement soluble dans l'eau froide ; par une nouvelle cristallisation, on obtient des prismes jaune-orangé avec un terminement pyramidal. Chauffé avec de l'alcool, le sel se dissout très peu et de la dissolution presque incolore se séparent de petites tables carrées jaune clair. Ce platinate cristallise anhydre et fond en se décomposant à 178-179°.

I 0,3017 gr. donnent . . . . 0,0858 gr. Pt
II 0,1598 » » . . . . 0,0453 gr. Pt

	Calculé pour $C^{18}H^{36}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé I	Trouvé II
Pt	28,32	28,44	28,35

Ce chloroplatinate se distingue de celui du Δ^2-diméthylaminocycloheptène par sa difficile solubilité dans l'acide chlorhydrique étendu et froid. Mais chauffé avec l'acide chlorhydrique concentré, il se dissout facilement et la dissolution donne aussitôt par évaporation spontanée une cristallisation (consistant en tables hexagonales allongées) qui est formée non par la substance primitive, mais par le platinate du produit d'addition chlorhydrique.

0,0760 gr. donnent . . . . 0,0198 gr. Pt

	Calculé pour $C^{18}H^{38}Az^2Cl^8Pt$	Trouvé
Pt	25,60	26,05

La manière de se comporter du platinate du Δ^4-méthyltropane, quand on chauffe lentement sa dissolution, est tout à fait caractéristique de ce sel. Si on le chauffe en solution dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique étendu pendant quelque temps au-dessus de la flamme ou si on l'évapore, il se sépare du liquide évaporé sous forme d'huile, par refroidissement lent ou rapide. Si on chauffe faiblement cette huile, elle commence aussitôt à cristalliser ; et cela se produit de même quand on l'abandonne à

elle-même. Il se forme surtout des agrégats en forme de boules rouge-orangé foncé, et à ceux-ci sont mêlés d'autres agrégats également sphériques mais de couleur jaune-clair. Le produit de transformation fond plus bas (155-160° en se décomposant) et contient plus de platine (30,41 et 30,55 %) que le produit initial ; il ne donne plus, lorsqu'on le reprend par l'acide chlorhydrique, le chloroplatinate primitif.

Picrate $C^9H^{17}AzC^6H^3O^7Az^3$. — Avec l'acide picrique, il se forme même en liqueur très étendue une abondante précipitation en prismes fins. Le picrate se dissout dans 7-7 1/2 parties d'eau bouillante ; déjà beaucoup plus difficilement dans l'eau chaude, très difficilement dans l'eau froide ; de la dissolution chaude, il cristallise en aiguilles rigides, pléochromatiques et très longues (certaines atteignent 15 centimètres de longueur) de couleur jaune d'or. Il est facilement soluble dans l'alcool chaud, difficilement à froid. Point de fusion 163-165°.

0,1828 gr. donnent . . . 26,4 c. c. d'azote à 19°,5 sous 716 mm. de pression

	Calculé pour $C^{15}H^{20}O^7Az^4$	Trouvé
Az	15,25	15,58

Iodométhylate $C^7H^{11}Az(CH^3)^3I$. — Le Δ^4-méthyltropane est la matière première la plus facilement accessible pour l'obtention du cycloheptadiène ; on le combine à l'iodure de méthyle et on distille la dissolution d'hydrate d'oxyde d'ammonium obtenue en faisant agir l'oxyde d'argent sur l'iodure quaternaire

L'iodométhylate est très facilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool éthylique bouillant, assez difficilement soluble dans ce solvant froid, plus facilement dans l'alcool méthylique ; au contraire, il est très difficilement soluble même à chaud dans l'acétone.

Il cristallise en beaux prismes longs et émoussés qui fondent à 226-227° avec dégagement de gaz.

0,2301 gr. donnent . . . . 0,1916 gr. AgI

	Calculé pour $C^{10}H^{20}AzI$	Trouvé
I.	45,13	44,99

4. Δ^2-*diméthylaminocycloheptadiène* (Δ^2-*méthyltropane*)

```
            Az(CH³)²
              |
CH² — CH — CH
 |           ||
 |           CH
 |           |
CH² — CH² — CH²
```

Deux procédés d'obtention de cette base seront décrits dans ce chapitre, savoir :

1° Sa formation par l'action de la diméthylamine en solution benzénique sur le bromure de cycloheptène ;

2° Sa formation à partir du Δ^2-aminocycloheptène par méthylation ultime, c'est-à-dire par distillation de l'hydrate d'oxyde du Δ^2-cycloheptényltriméthylammonium.

A ces modes de formation, il faut encore en ajouter un troisième qui est probant pour la constitution du cycloheptadiène et qui facilite l'identification du carbure obtenu par différents procédés. Le monobromhydrate du cycloheptadiène réagit sur la diméthylamine déjà à la température ordinaire en donnant le Δ^2-méthyltropane.

L'essai fut fait en présence de l'alcool méthylique avec une plus grande quantité du bromhydrate ; il se forma une quantité non négligeable, mais insuffisante pour en faire l'étude d'une huile exempte d'azote et de brome, probablement l'éther méthylique du cycloheptènol correspondant à la base.

Dans des essais ultérieurs, l'action de l'amine en solution benzénique réussit mieux ; dans ces derniers essais on se servit de différentes préparations d'hydrotropilidène en petite quantité. Dans le dernier cas, le rendement en base distillée s'éleva à 90 %, alors que dans les premières conditions il s'élevait seulement à 66 % de la quantité calculée.

Le bromhydrate était traité par une solution à 30 % de diméthylamine dans l'alcool méthylique, dissolution qui contenait trois molécules de la base ; le liquide qui se trouvait dans un petit ballon à parois solides et bien fermé, s'échauffait bientôt fortement ; on le refroidissait alors avec de l'eau glacée. Après l'avoir abandonné à lui-même pendant une nuit, on étendait d'eau le liquide coloré en jaune, on l'acidulait et on le débarrassait par extraction à l'éther des produits accessoires exempts d'azote ; puis on isolait la base d'après la méthode habituelle et on la distillait sur le sodium après l'avoir séché sur la baryte caustique.

Le méthyltropane distillait à 183-184° (Thermomètre dans la vapeur jusqu'à 75°, pression 723 millimètres, point d'ébullition corrigé 188°) sous forme d'une huile faiblement colorée en jaune ; il présentait l'odeur particulière, piquante, basique et désagréable et tous les autres caractères de l'amine Δ^2-décrite.

0,1805 gr. donnent . . . . 0,5139 gr. CO^2 et 0,2001 gr. H^2O

	Calculé pour $C^9H^{17}Az$	Trouvé
C	77,58	77,65
H	12,33	12,32

Avec l'acide chloroaurique, la base donne un précipité cristallin, couleur jaune d'œuf qui se dissout facilement dans l'alcool et dans l'eau chaude, difficilement dans l'eau froide et qui cristallise en feuillets fins et brillants. Point de fusion 93-95°.

L'identification du Δ^2-méthyltropane ressort plus certainement de l'étude de son platinate et de son iodométhylate.

Platinate $(C^9H^{17}AzHCl)^2PtCl^4$. — Précipité facilement soluble dans l'eau bouillante, difficilement dans l'eau froide qui cristallise de sa dissolution chaude en prismes bien formés, terminés en pointes et de couleur rouge orangé, et en forme de piques Le chloroplatinate présente une facile solubilité caractéristique dans l'acide chlorhydrique ; il ne contient pas d'eau de cristallisation et fond sans décomposition à 177-178°.

0,2093 gr. donnent . . . . 0,0592 gr. Pt

	Calculé pour $C^{18}H^{36}Az^2PtCl^6$	Trouvé
Pt	28,32	28,28

Iodométhylate $C^7H^{11}(CH^3)^3AzI$. — Quand on ajoute de l'iodure de méthyle à une solution de la base dans l'acétone, l'iodure d'ammonium cristallise immédiatement en belles tablettes carrées fondant en se décomposant à 162-163 ; il est très facilement soluble dans l'eau et l'alcool.

0,2090 gr. donnent . . . . 0,1735 gr. AgI

	Calculé pour $C^{10}H^{20}AzI$	Trouvé
I.	45,13	44,85

5. Δ^3-*diméthylaminocycloheptadiène* (Δ^3-*méthyltropane*)

```
              Az(CH³)²
                 |
      CH² — CH — CH²
      |              |
      |             CH
      |              |
      CH² — CH² — CH
```

Un troisième méthyltropane a été obtenu par trois réactions différentes. Il se distingue nettement des bases Δ^2 et Δ^4 déjà décrites; de la base Δ^4 par les propriétés très différentes du platinate et de l'aurate ; de la base Δ^2, au contraire, par ses produits d'addition chlorhydrique et bromé qui à l'inverse de ceux de la base Δ^2, se transforment facilement en combinaisons ammoniées de la série du du tropane.

Les transformations de ces produits d'addition, qui seront étudiées dans la communication III, font aussi connaître des différences avec les dérivés du Δ^4-méthyltropane et s'accordent avec la seule hypothèse qui subsiste pour la constitution du 3e isomère ; la double liaison se trouve à la 3e place à partir de l'atome de carbone lié à l'azote.

Du reste l'étude de ces produits d'addition a réveillé des doutes sur l'unité de la base, Δ^3 que j'avais déjà exprimés dans une précédente communication. En fait, des produits préparés d'après les différentes méthodes, présentent entre eux des différences.

Si, pour le moment, je ne puis donner aucune explication satisfaisante de quelques observations faites sur le bromure, j'ai du moins acquis la conviction dans l'étude approfondie des sels de cette amine Δ^3 que dans l'un des trois procédés de préparation, le troisième, on obtient un composé tout à fait pur. D'autre part, il est possible avec beaucoup de soin de déceler une impureté définie dans le Δ^3-méthyltropane obtenue d'après la méthode la plus simple (premier procédé), et cela même avec une petite quantité de tropane ; dans le produit obtenu par le deuxième procédé on peut reconnaître d'autre part la présence de la base Δ^4.

Nous allons maintenant décrire les trois méthodes d'obtention du Δ^3-diméthylaminocycloheptadiène et mettre en évidence les différences observées.

a) *Préparation par méthylation ultime du tropane.*

Il y a quelques années, j'ai fait une communication sur le corps analogue à la diméthylpipéridine obtenu par méthylation de l'hydrotropidine ; et j'ai décrit aussi les sels de cette « méthylhydrotropidine. J'ai de nouveau étudié cette base et ses dérivés, et je n'ai qu'à compléter les résultats précédents, relativement à la pureté de la préparation.

Le picrate, à l'examen microscopique, ne se montre pas complètement homogène, même après des cristallisations répétées ; on remarque surtout des feuillets longs et minces, sur lesquels, sont placés de petits prismes à trois pans nettement façonnés, en très petite quantité, d'ailleurs.

Pour identifier cette impureté de la base Δ^3, 2,5 gr. de cette base furent transformés en platinate.

Ce dernier ne subit par lente cuisson avec de l'eau aucune transformation, et par suite ne contient pas le platinate de la base Δ^4 en quantité appréciable.

Je soumis tout le platinate à la cristallisation fractionnée, je le séparai ainsi tout d'abord en dix fractions, parmi lesquelles j'étudiai plus à fond la dernière qui était la plus abondante (1 gramme) comme aussi la plus facilement soluble. Toutes les fractions présentèrent d'ailleurs presque identiquement le même point de fusion et de décomposition 191-193.

La dixième fraction fut elle-même soumise à la cristallisation fractionnée, et donna cinq nouvelles fractions dont la dernière fut de nouveau mise à part. On la fit cristalliser 13 fois, en rejetant chaque

fois la portion qui se séparait tout d'abord. On obtint ainsi, à partir du sel difficilement soluble, coloré du jaune orangé au rouge brique, environ 0,02 gr. d'un platinate de couleur sombre, beaucoup plus soluble dans l'eau froide et qui présente avec le platinate du tropane une analogie si frappante qu'il n'y eut aucun doute sur leur identité. Cette vingt-neuvième fraction présentait d'ailleurs cette apparence de dimorphisme, si caractéristique pour le platinate du tropane, et on put la répéter à volonté ; la solution concentrée et chaude abandonne de longs prismes et des aiguilles, qui par refroidissement de la liqueur se transforment presque tout d'un coup en petites tablettes de couleur sombre.

Il faut conclure de là que, dans la décomposition de l'hydrate d'oxyde, de tropaneméthylammonium qui se produit du reste par forte concentration, il se produit à côté de la réaction principale

$$C^7H^{12} = Az \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ OH \end{cases} = H^2O + C^7H^{11} - Az \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$$

une réaction accessoire : régénération de tropane à partir de la base ammonium (en très faible quantité d'ailleurs). On peut exprimer cette réaction accessoire par l'équation suivante :

$$C^7H^{12} = Az \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ OH \end{cases} = CH^3OH + C^7H^{12} = Az - CH^3$$

Cette réaction accessoire correspond à la régénération de base tertiaire, qui a été observée à côté de la formation d'un carbure dans la dernière phase de la méthylation ultime, mais il est beaucoup plus aisé de retrouver la base tertiaire à côté du carbure d'hydrogène.

L'observation de l'apparition du tropane paraît néanmoins être importante, en ce qu'elle montre la possibilité de passer des bases cycliques tertiaires, aux bases non saturées du type de la diméthylpipéridine.

Je puis encore citer ici un autre cas analogue que j'ai récemment observé.

La ψ-tropine donne par méthylation ultime la ψ-méthyltropine que je décrirai dans ma 4e communication. En traitant 32 grammes de ψ-tropine, j'obtins une tête de distillation, qui par distillation répétée passa exactement au point d'ébullition de la ψ-tropine (environ 1 gramme). On en prépara le dérivé benzoylé en chauffant ce liquide avec de l'anhydride benzoïque en solution benzénique ; celui-ci fut reconnu être un mélange à partir duquel on peut séparer par traitement à l'acide bromhydrique le bromhydrate caractéristique et très difficilement soluble de la benzoyl-ψ-tropéine (0,6 gr.). Le chlorhydrate obtenu, pour l'identification, à partir de ce dernier corps, formait de petites tables transparentes d'apparence rhombiques qui fondent à 268° en se décomposant :

0,1729 gr. donnent . . . . 0,0871 gr. AgCl

	Calculé pour $C^{15}H^{19}AzO^2.HCl$	Trouvé
Cl	12,61	12,40

On avait donc à faire au dérivé benzoylé de la ψ-tropine régénérée.

b) *Formation par réduction de la méthyltropine.*

Pendant que l'α-méthyltropidine donne par réduction au moyen du sodium en solution alcoolique, le Δ^4-méthyltropane pur, on obtient en traitant de la même manière la méthyltropine, la base Δ^3 isomère de position à côté de la matière première non transformée.

On dissolvait 20 grammes de méthyltropine dans 100 grammes d'alcool absolu et on introduisait rapidement dans la solution bouillante 30 grammes de sodium en petits morceaux. La dissolution du métal qui, par suite de la mise en liberté d'eau se fait très violemment. est terminée par l'addition de 170 grammes d'alcool par petites portions ; puis on distille l'alcool et la base dans un courant de vapeur d'eau et on évapore le distillat neutralisé. La base isolée à la manière habituelle, se montre à la distillation comme formée par un mélange d'une base, bouillant à base température, très mobile, et ne contenant pas d'azote et d'une alkamine sirupeuse à point d'ébullition élevé. La séparation des deux corps se fait au mieux en distillant rapidement la solution aqueuse étendue ne contenant pas de potasse caustique.

De cette manière on obtint 6,4 gr. de méthyltropane qui distillait à 185-188° (non corrigé) sous forme d'une huile incolore, très mobile, d'une odeur narcotique.

Elle est difficilement soluble dans l'eau et instable vis-à-vis du permanganate en solution sulfurique.

0,1793 gr. donnent . . . . 0,5118 gr. CO^2 et 0,1980 gr. H^2O

	Calculé pour $C^9H^{17}Az$	Trouvé
C	77,58	77,85
H	12,33	12,27

Les propriétés du platinate et de l'aurate montrent que cette base n'est pas la base Δ^4 si caractéristique ; mais que celle-ci existe en petite quantité, ce que l'on constate par l'étude du platinate. De la formation de ce nouveau produit de réduction, il résulte qu'aucune portion de la méthyltropine ne s'est séparée en solution dans l'alcoolate de sodium, et n'a été réduite ultérieurement ; par un essai de

chauffe de l'alkamine pendant plusieurs heures avec du sodium en solution alcoolique on ne constata en fait aucune modification.

Le *Platinate* $(C^9H^{18}AzHCl)^2PtCl^4$ est un précipité qui se forme immédiatement. Il est formé d'aiguilles rouge orangé et de prismes et cristallisé très bien dans l'eau dans laquelle il est assez facilement soluble à chaud, très difficilement soluble à froid. Ce platinate est difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique ; par évaporation prolongée, ou cuisson lente avec de l'eau ; il se produit exactement ce qui a été observé pour le platinate du Δ^4-méthyltropane, des gouttes huileuses, puis des agrégats rouge foncé, sphériques accompagnés de parties jaune clair — cependant en très petite quantité, ce qui dénote une impureté, pendant que la plus grande quantité cristallise sans altération :

0,2512 gr. donnent . . . . 0,0712 gr. Pt

	Calculé pour $C^{18}H^{36}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt	28,32	28,34

Sels d'or $C^9H^{17}AzHCl.AuCl^3$ forme un précipité tout d'abord huileux, puis rapidement cristallisé qui est formé de flocons cristallins jaune d'œuf; cet aurate est difficilement soluble dans l'eau chaude, presque insoluble dans l'eau froide, beaucoup plus facilement soluble dans l'alcool. Le point de fusion, mal défini est 65-66° ; sensiblement plus bas que celui du chloroaurate préparé à partir des préparations les plus pures de la base Δ^3.

0,2301 gr. donnent . . . . 0,0946 gr. Au

	Calculé pour $C^9H^{18}AzCl^4Au$	Trouvé
Au	41,15	41,11

c) *Préparation par réduction du bromure de bromotropaneméthylammonium.*

La troisième méthode pour l'obtention du Δ^3-diméthylaminocycloheptène est de beaucoup la plus compliquée, mais elle conduit à la base pure ; elle consiste dans la réduction du bromométhylate de bromotropane qui se forme à partir du bromure du Δ^4-méthyltropane par migration (par alkylation intramoléculaire. Voir communication III).

On dissout dans l'acide sulfurique étendu 5 grammes du sel de bromammonium ; on les décompose avec de la grenaille de zinc et on abandonne le tout pendant 2 jours à la température ordinaire ; puis on rend le liquide fortement alcalin et on distille la base dans la vapeur d'eau ; enfin on évapore fortement le liquide exactement neutralisé à l'acide chlorhydrique. Par saturation de la solution concentrée au moyen de potasse caustique et décantation, ou mieux, quand on a à faire à de petites quantités, par extraction à l'éther, on isole la base. La fraction principale pure forme un peu plus de 1 gramme.

La plupart des autres agents de réduction agissent sur le bromure d'ammonium comme dans la régénération de la diméthylpipéridine à partir des produits d'addition bromés et iodés. Ainsi, par exemple l'amalgame de sodium réduit très rapidement le bromure dans ce sens particulier.

De même, le bromure de bromotropaneméthylammonium qui se forme également par addition de brome à la base Δ^3 régénère par réduction la base Δ^3.

Le Δ^3-méthyltropane fut séché sur la baryte caustique, et pour éliminer les dernières traces d'eau, distillé deux fois sur le sodium. Son point d'ébullition est, à peine différent de celui de son isomère ; sur une petite quantité, on le trouva à 188° (corrigé) ; pour la détermination du poids spécifique on se servit de la base fraîchement distillée on trouva $d_4^{14} = 0{,}18899$.

0,1688 gr. donnent . . . . 0,4822 gr. CO^2 et 0,1876 gr. H^2O

	Calculé pour $C^9H^{17}Az$	Trouvé
C	77,58	77,91
H	12,33	12,35

La base est très difficilement soluble dans l'eau froide et la solution saturée à froid se trouble fortement à chaud. Elle décolore instantanément le permanganate en solution sulfurique et le brome en solution bromhydrique.

Parmi les sels de cette base, le platinate est particulièrement désigné pour l'identification.

Sels du Δ^3-diméthylaminocycloheptène (préparation c).

Le platinate $(C^9H^{17}AzHCl)^2PtCl^4$ forme un abondant précipité de couleur rouge brique constitué par des prismes microscopiques. Ce sel est assez facilement soluble dans l'eau bouillante, déjà difficilement dans l'eau à 90-95°, très difficilement dans l'eau froide, encore plus difficilement que le platinate de la base Δ^4. Elle se distingue sûrement de ce dernier par ce fait qu'il reste tout à fait inaltéré par évaporation ou cuisson de sa solution pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant. Ce qui le distingue du platinate du Δ^3-méthyltropane, c'est que ce chloroplatinate est difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique.

Par cristallisation, on obtient jusqu'aux dernières portions de l'eau-mère des cristallisations pures et homogènes formées de beaux prismes stables à l'air et anhydres. Point de fusion 191-192° avec décomposition :

0,2267 gr. donnent . . . . 0,0639 gr. Pt

	Calculé pour $C^{18}H^{36}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt	28,32	28,19

Aurate $C^9H^{17}AzHClAuCl^3$. — Précipité cristallin jaune d'or qui fond, quand on le chauffe avec de l'eau, et laisse assez facilement déposer de l'or métallique. Cet aurate est très difficilement soluble dans l'eau froide, encore difficilement dans l'eau chaude ; et au contraire, beaucoup plus aisément dans l'alcool ; de la solution alcoolique coucentrée, l'eau précipite le sel sous forme de prismes émoussés réunis en agrégats étoilés qui furent rapidement isolés pour l'analyse. Le point de fusion de ces cristaux est 77,5-78,5° (peu après, il y a décomposition). La petite quantité obtenue de ce composé ne me permit pas de le faire recristalliser jusqu'à point de fusion fixe.

0,1480 gr. donnent . . . . 0,0612 gr. Au

	Calculé pour $C^9H^{18}AzCl^4Au$	Trouvé
Au	41,15	41,35

Le *picrate* $C^9H^{17}AzC^6H^3O^7Az^3$ constitue un précipité floconneux, d'un beau jaune qui est très difficilement soluble dans l'eau à froid, encore assez difficilement dans l'eau bouillante. La solution chaude laisse déposer par refroidissement une cristallisation homogène d'aiguilles longues, brillantes, qui fondent vers 157-158°, après s'être ramollies peu auparavant

0,1377 gr. donnent . . . 18,6 c. c. d'azote à 10° et sous 725 mm. de pression

	Calculé pour $C^{15}H^{20}O^7Az^4$	Trouvé
Au	15,25	15,42

Le *chlorydrate* est extrêmement soluble dans l'eau ; par évaporation il reste sous forme d'un sirop qui se transforme en un agrégat d'aiguilles incolores microscopiques et de feuillets ; il est hygroscopique.

Iodométhylate $C^9H^{17}AzCH^3I$ — Il cristallise de l'alcool éthylique, où il est très facilement soluble à chaud, assez sensiblement à froid, en aiguilles incolores, fondant vers 236-240° en se décomposant. Dans l'acétone cet iodure d'ammonium est difficilement soluble à chaud, mais cependant plus facilement que le dérivé de la base Δ^4 ; par refroidissement une partie seulement cristallise, principalement en très longues aiguilles.

0,1683 gr. donnent . . . . 0,1399 gr. AgI.

	Calculé pour $C^{10}H^{20}AzI$	Trouvé
J.	45,13	44,91

Pour faciliter la distinction des trois méthyltropanes stéréoisomères décrits, la table suivante forme une récapitulation des propriétés les plus importantes des bases, de leurs sels et de leurs produits d'addition.

	Δ^2-diméthylaminocycloheptène	Δ^3-diméthylaminocycloheptène	Δ^4-diméthylaminocycloheptène
Formules de constitution	$Az(CH^3)^2$ $CH^2 — CH — CH$ CH (‖) $CH^2 — CH^2 — CH^2$	$Az(CH^3)^2$ $CH^2 — CH — CH^2$ CH (‖) $CH^2 — CH^2 — CH$	$Az(CH^3)^2$ $CH^2 — CH — CH^2$ CH^2 $CH^2 — CH = CH$
Modes de formation	1) A partir du bromure de cycloheptène et de la diméthylamine 2) Par alkylation de la Δ^2-cyclohepténylamine, produit de l'action de l'hypobromite sur l'amide de l'acide Δ^2-cycloheptène carbonique. 3) A partir du monobromhydrate du cycloheptadiène issu de différentes origines.	1) Par méthylation ultime du tropane. 2) Par réduction de la méthyltropine au moyen du sodium et de l'alcool. 3) Par réduction du bromo méthylate de bromotropane.	Par réduction de l'α-méthyltropidine au moyen du sodium et de l'alcool.
Points d'ébullitions (corrigés)	188°	188-189°	189°
Poids spécifique d_4^{14}	0,8842	0,8899	0,8866

Chloroplatinates	Point de fusion (avec décomposition) 177-178°. Très facilement soluble dans l'acide chlorhydrique. Non altéré par l'eau à chaud.	Point de fusion (avec décomposition) 191-192°. Difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique. Non altéré par l'eau à chaud.	Point de fusion (avec décomposition) 178-179°. Difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique. Décomposé par l'eau à chaud.
Chloroaurates	Précipité cristallin fondant à 94-95°.	Précipité qui cristallise rapidement et fond vers 79°.	Précipité huileux incristallisable.
Picrates	Aiguilles très difficilement solubles fondant à 162-163°.	Aiguilles très difficilement solubles fondant à 157-158°.	Aiguilles très difficilement solubles fondant à 163-165°.
Iodométhylates	Tablettes carrées fondant à 162-163°.	Aiguilles fondant à 236-240°.	Prismes fondant à 226-227°.
Produits d'addition chlorhydriques	Donne un aurate cristallisé	Donne un aurate cristallisé	Donne un aurate huileux.
	Ne s'isomérise pas.	Se transforme en tropane chlorométhylate.	Se transforme en tropane chlorométhylate.
Produits d'addition bromés	Le bromure ne peut être transformé en un sel ammonium.	Le bromure se transforme en un bromométhylate de bromotropane qui donne par séparation d'acide bromhydrique le sel impur de tropidine-méthylammonium.	Le bromure se transforme en un brométhylate de bromotopane pur qui donne par séparation d'acide bromhydrique le sel homogène de tropidineméthylammonium.

III. — *La base saturée.*

6. *Diméthylaminocycloheptane*

```
              Az(CH³)²
                 |
       CH² — CH — CH²
       |               |
       |              CH²
       |               |
       CH² — CH² — CH
```

Ce qui servit de base à la synthèse de l'α-méthyltropidine et du Δ^4-méthyltropane, ce fut l'indication que ces bases contiennent encore la chaîne à 7 atomes de carbone du tropane. La réduction du Δ^4-diméthylaminocycloheptène pour former la base saturée, et son identification avec l'amine tertiaire obtenue par méthylation de la subérylamine confirmèrent ce point de départ.

Le Δ^4–méthyltropane qui se forme par réduction de la base doublement non saturée, au moyen de sodium et de l'alcool ne peut être réduit plus avant directement ; au contraire l'addition d'acide chlorhydrique à la double liaison et la réduction de la base chlorhydrique par la poudre de zinc, et l'acide iodhydrique conduisent à la base cyclique contenant 2 atomes d'hydrogène en plus.

10 grammes de Δ^4-méthyltropane sont dissous dans 50 grammes d'acide chlorhydrique concentré, et le liquide est saturé de gaz chlorhydrique en refroidissant par un mélange de glace et de sel. On abandonne la dissolution pendant 8 jours à la température ordinaire en flacons bouchés ; puis avec précaution, et en refroidissant fortement, on la rend alcaline et on l'extrait rapidement à l'éther froid. Aussitôt, on extrait de nouveau la base chlorhydrique de sa solution éthérée par agitation avec 50 grammes d'acide iodhydrique étendu et refroidi. La solution acide séparée de l'éther est débarrassée des dernières traces d'éther au moyen d'un courant d'air, puis saturée, en refroidissant, par l'acide iodhydrique gazeux. Puis on abandonne le liquide pendant deux jours encore à la température de la glace fondante, et on le décompose alors par 25 grammes de poudre de zinc introduite par petites portions, durant plusieurs heures en refroidissant continuellement et agitant à la turbine.

De cette façon la température ne s'élève pas au-dessus de 0° et la poudre de zinc agit tranquillement. Pour terminer la réaction, on place le liquide pendant une heure dans un bain d'eau tiède en agitant, puis au bain-marie bouillant jusqu'à ce que toute la poudre de zinc soit dissoute et qu'il ne reste de séparé que l'iodure double de zinc incolore. On isole alors la base en traitant le liquide par un excès d'alcali et distillant dans un courant de vapeur d'eau. Comme une prise d'essai du produit de la réaction, mise en solution sulfurique décolorait une quantité non négligeable de permanganate on reprit tout le distillat par un grand excès d'acide sulfurique et on le traita par le permanganate jusqu'à coloration rouge persistante.

De nouveau, la base fut séparée du liquide par addition de beaucoup de potasse et distillation dans la vapeur d'eau ; on évapora le distillat acidulé par l'acide chlorhydrique ; on le traita par la potasse en plaques et l'amine huileuse, ainsi séparée fut décantée dans un entonnoir. Le rendement en base

séchée sur la baryte caustique fut de 5,5 gr. On distilla la base sur le sodium ; elle passa à point fixe à 186° (thermomètre dans la vapeur jusqu'à 80°, pression 720 millimètres, point d'ébullition corrigé 190°) sous forme d'une huile incolore, à odeur narcotique dont le poids spécifique est d_4^{14} = 0,868.

0,1916 gr. donnent . . . . 0,5380 gr. CO^2 et 0,2316 gr. H^2O

	Calculé pour $C^9H^{19}Az$	Trouvé
C.	76,47	76,58
H	13,59	13,55

La base a donc la composition du diméthylaminocycloheptane. Elle est identique aussi par toutes ses propriétés, en particulier par les caractères de ses sels et de l'iodométhylate, avec le produit de la méthylation de la cycloheptanamine décrit dans le précédent chapitre.

Cette amine est complètement stable vis-à-vis du permanganate en solution sulfurique.

Elle ne dissout que peu d'eau à froid, beaucoup moins encore à chaud ; elle est presque insoluble dans l'eau.

Le *chlorhydrate* du diméthylaminocycloheptane $C^9H^{19}AzHCl$ reste par évaporation de sa solution aqueuse en aiguilles cristallines blanches ; il se liquéfie rapidement à l'air ; il est extrêmement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool. L'éther ne précipite sa solution alcoolique que si elle est concentrée ; on obtient ainsi des feuillets cristallins incolores et des tablettes minces, rectangulaires ou en forme de trapèzes.

0,1252 gr. donnent . . . . 0,1005 gr. AgCl

	Calculé pour $C^9H^{20}AzCl$	Trouvé
Cl	19,95	19,86

Avec le *chlorure d'or*, la solution du chlorhydrate donne tout d'abord un précipité huileux qui se transforme rapidement en flocons cristallins. L'aurate fond quand on le chauffe avec de l'eau et se dissout assez difficilement dans l'eau chaude, très difficilement dans l'eau froide. De la solution chaude, il cristallise en feuillets brillants.

Avec l'*acide picrique*, une solution même étendue du chlorhydrate donne immédiatement un précipité cristallin qui se dissout facilement dans l'eau bouillante, et en cristallise en longues aiguilles mates groupées en forme de plumes.

Platinate, $(C^9H^{19}AzHCl)^2PtCl^4$. — Avec le chlorure de platine, il se forme un abondant précipité cristallin ; ce platinate se dissout facilement dans l'eau chaude, très difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'acide chlorhydrique. De sa solution dans l'eau chaude, il cristallise en feuillets rouge orangé et en tablettes qui sous le microscope laissent voir les faces d'une pyramide tronquée. Il est anhydre et fond en se décomposant entre 190° et 193°.

0,1201 gr. donnent . . . . 0,0340 gr. Pt

	Calculé pour $C^{18}H^{40}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt	28,16	28,31

L'iodométhylate du diméthylaminocycloheptane $C^9H^{19}AzCH^3I$ forme des prismes brillants, incolores qui sont facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool et qui fondent vers 260° (en se décomposant) :

0,2387 gr. donnent . . . . 0,1966 gr. AgI

	Calculé pour $C^{10}H^{22}AzI$	Trouvé
I.	44,81	44,50

Passage de la base saturée au cycloheptène C^7H^{12} et à la subérone.

L'iodométhylate décrit plus haut donne quand on le traite par l'oxyde d'argent fraîchement précipité et bien lavé la solution de l'hydrate d'oxyde de cycloheptyltriméthylammonium, qui par distillation se décompose en triméthylamine et carbure d'hydrogène non saturé. Celui-ci distille sur le sodium à 114°-115° (corrigé) ; il est identique avec le cycloheptène décrit par Markownikoff (point d'ébullition 114,5-115, thermomètre dans la vapeur).

0,1801 gr. donnent . . . . 0,5756 gr. CO^2 et 0,2031 gr. H^2O

	Calculé pour C^7H^{12}	Trouvé
C.	87,39	87,16
H	12,61	12,64

Il ne restait à ma disposition qu'une petite quantité (0,85 gr.) de carbure pour le transformer en subérone et je dus renoncer à l'analyse de l'acétone et de ses dérivés ; cependant il me semble que l'identité résulte suffisamment des propriétés de la semicarbazone et de la combinaison benzylidénique.

On transforma le cycloheptène en iodure de subéryle par digestion avec de l'acide iodhydrique en solution dans l'acide acétique glacial. Cet iodure fut traité par l'acétate d'argent ; la combinaison acétylée impure fut saponifiée par chauffe avec de l'eau de baryte et le subérol isolé, non sans perte d'ailleurs, fut oxydé par le mélange chromique de Beckmann. On obtint ainsi (0,15 gr.) d'une cétone stable au permanganate, d'une odeur très pure de menthe poivrée.

On transforma une partie du composé au moyen de l'aldéhyde benzoïque et d'une solution de sodium dans l'alcool en dibenzylidènesubérone d'après les indications de O. Wallach ; elle cristallisa de l'alcool méthylique en prismes légèrement jaunes qui fondaient à 106-107,5 pendant qu'une préparation pure témoin fondait à 107-108.

Le reste de la cétone fut transformé en sa semicarbazone qui après deux cristallisations dans l'alcool méthylique, eut un point de fusion fixe 163°-164° identique à celui de la semi-carbazone de la subérone donné dans la littérature. *(A Suivre).*

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

La catalyse et ses applications

Par **M. J. T. Conroy** (1)

Les actions catalytiques ont excité l'attention et l'intérêt des chimistes depuis l'année 1835, où Berzélius signala plusieurs réactions de nature particulière auxquelles il appliqua ce nom.

Actuellement, nombre de savants travaillent dans cette branche de la chimie et, au cours de ces dernières années, on a signalé de nouvelles réactions catalytiques, ou étudié plus à fond celles déjà connues. Le professeur Ostwald et ses élèves ont pris rang dans cette phalange de chercheurs, et M. Ostwald a choisi « la catalyse » comme sujet de sa conférence au congrès des naturalistes et des médecins allemands à Hambourg. On trouvera cette conférence *in-extenso* dans le n° 7 de la *Zeitschrift fur Elektrochemie*, 1901.

M. Ostwald, après une introduction historique, a classé les réactions catalytiques en quatre groupes : 1° Séparations dans les solutions sursaturées ; 2° Catalyse dans les mélanges homogènes ; 3° Catalyse dans les mélanges hétérogènes ; 4° Action des enzymes.

Il considère ensuite ces groupes séparément et discute les diverses hypothèses émises pour expliquer ces phénomènes. Tout le travail est écrit à un point de vue théorique et, s'adressant à des médecins, M. Ostwald attire l'attention sur le rôle important que jouent certains de ces agents dans l'organisme.

La fin de la conférence nous ramène pourtant aux côtés pratiques du sujet : L'étude et le contrôle scientifique des phénomènes catalytiques ont, on peut le dire actuellement en toute certitude, de grandes chances de fournir à l'industrie de précieux adjuvants.

Le récent grand triomphe de la chimie technique allemande, la synthèse de l'indigo qui est venue bouleverser les conditions économiques de contrées entières, comporte une catalyse parmi ses facteurs essentiels : l'oxydation de la naphtaline par l'acide sulfurique ne peut être conduite d'une façon suffisamment régulière qu'en présence de mercure. Il est à peine besoin de rappeler que l'on obtient l'acide sulfurique lui-même par action catalytique, par l'ancien et par le nouveau procédé.

Si l'on considère que l'accélération des réactions au moyen des agents catalytiques se fait sans dépense d'énergie et, par conséquent, sans frais, que, d'autre part, dans l'industrie chimique, comme dans toute entreprise industrielle, le temps est de l'argent, il devient évident que l'emploi systématique des agent catalytiques peut nous conduire à des modifications techniques considérables.

Ce paragraphe met en pleine lumière l'importance du sujet, et il peut être intéressant et utile de décrire quelques-uns de ces procédés catalytiques.

Il faut, en premier lieu, définir ce que l'on entend par « catalyse » et par « agent catalytique ». La plus courte et la meilleure définition est probablement celle de M. Ostwald : « Un agent catalytique est une substance qui modifie la rapidité d'une action chimique sans apparaître elle-même dans les produits finaux. »

On peut cependant faire quelques objections à cette définition ; elle implique, en effet, que non seulement la réaction est possible, mais qu'elle se produit effectivement sans le secours de l'agent catalytique. En d'autres termes, elle conduit à admettre que l'agent catalytique n'est pas susceptible de *provoquer* la réaction, mais qu'il peut seulement en faire *varier la vitesse*. Or, ce peut être souvent le cas. Si nous admettons, et je pense que nous sommes fondés à le faire, qu'une trace d'eau est nécessaire pour que l'explosion de mélanges gazeux (comme l'oxygène et l'oxyde de carbone) se produise, ainsi que le montrent les belles recherches de Dixon, la définition d'Ostwald devient insuffisante. Lorsqu'il étudie la catalyse dans les systèmes hétérogènes, Ostwald lui-même dit, en parlant de l'action du platine sur les mélanges gazeux combustibles : « Dans tous ces cas, nous avons affaire à l'accélération de réactions lentes, bien qu'on constate, par exemple dans le cas du gaz tonnant, qu'il ne se forme pas trace d'eau à la température ordinaire, en l'absence d'agents catalytiques. Mais la régularité de la variation de vitesse avec la température nous conduit à admettre que, même à la température ordinaire, il existe une réaction dont la vitesse est infiniment faible. Ce point de vue peut se soutenir ; il n'en reste pas moins que le poids de combinaison formé est trop faible pour être apprécié par les moyens dont nous disposons.

Pour ce qui nous intéresse, ce point n'a pas grande importance. Ce que nous envisageons dans les phénomènes catalytiques, c'est le fait qu'au moyen de certaines substances, nous pouvons effectuer, en réalité, des réactions qui, dans d'autres conditions, sont pratiquement impossibles. Le nombre et la variété des réactions susceptibles d'être influencées par des agents catalytiques est presque infini. C'est ce qu'exprime Ostwald en disant : « Il semble qu'il n'y ait pas de sortes de réactions qui ne puisse subir une influence catalytique et pas de substance chimique, élémentaire ou complexe, qui ne puisse devenir un agent catalytique. »

Les agents catalytiques peuvent être solides, liquides ou gazeux. A titre d'exemples, nous citerons la vapeur d'eau, nécessaire pour provoquer l'explosion de certains mélanges ; les oxydes d'azote dans la fabrication de l'acide sulfurique au moyen des chambres de plomb ; les acides dans l'inversion du sucre ; le platine et les oxydes métalliques dans nombre de cas dont nous reparlerons plus loin.

(1) *Journal of the Society of chemical Industry*, 15 mars 1902.

Pour certaines réactions, un seul agent suffit ; pour d'autres, il en faut plusieurs.

La réaction effectuée peut être une combinaison, une dissociation, une réduction ou une oxydation, partielle, fractionnée ou totale, une substitution, etc., aussi bien dans le domaine de la chimie organique que dans celui de la chimie minérale. Il est des cas où la présence d'agents catalytiques modifie considérablement la marche d'une électrolyse.

Parmi les nombreuses réactions catalytiques employées actuellement, je mentionnerai l'effet d'accélération que produit le peroxyde de manganèse sur la décomposition du chlorate de potasse, lors de la préparation de l'oxygène. On a récemment appliqué cette action à la détermination du perchlorate dans le salpêtre du Chili. L'exemple de la décomposition du peroxyde d'hydrogène en eau et oxygène en présence d'or, d'argent ou de platine est aussi classique. Dans l'action de l'oxyde de cobalt sur les hypochlorites, c'est l'oxygène qui se dégage. Une addition de quelques gouttes d'une solution de chlorure de platine active la dissolution des métaux purs dans les acides. On emploie fréquemment l'action des mousses de platine et de palladium. En chimie organique, le meilleur exemple est peut-être, à part l'hydrolyse (inversion du sucre, etc.), la réaction de Friedel et Crafts.

En présence de chlorure d'aluminium, les hydrocarbures aromatiques s'unissent aux chlorures d'alcoyles avec élimination d'acide chlorhydrique. Cette réaction a fait ses preuves en chimie organique et Buff (*D. Chem. Ges.*, 1901, p. 1749) l'a récemment appliquée aux processus inorganiques. En présence de chlorure d'aluminium, le chlorure de soufre réagit sur le chlorure de sulfuryle d'après l'équation :

$$SO^2Cl^2 + S^2Cl^2 = SO^2 + 2\,SCl^2,$$

Le chlorure de sulfuryle et l'iode donnent de l'anhydride sulfureux et du chlorure ou du trichlorure d'iode dans le même cas :

$$SO^2Cl^2 + I^2 = 2\,ICl + SO^2,\ 3\,SO^2Cl^2 + I^2 = 2\,ICl^3 + 3\,SO^2.$$

Ce mode d'excitation des réactions paraît aussi pouvoir s'appliquer à nombre d'autres chlorures, chlorure de thionyle, d'antimoine, d'arsenic, etc... Buff a étudié plusieurs de ces réactions ; il croit que le chlorure d'aluminium favorise la réaction en formant un composé intermédiaire — comme dans le cas de la réaction de Friedel et Craft, — et en fait plusieurs composés analogues, Al^2Cl^6, $2PCl^5$, Al^2Cl^6, $2SO^2$, sont connus. Buff a ajouté à ceux-ci le chlorure double d'aluminium et de soufre $AlCl^3$, SCl^4.

Après avoir donné la définition de l'action catalytique, montré qu'elle peut s'appliquer à beaucoup de réactions, et prouvé son intérêt au point de vue technique, je décrirai plus à fond quelques procédés et réactions spéciales. Je diviserai le sujet en deux chapitres, celui des réactions inorganiques et celui des réactions organiques.

Réactions inorganiques

Chlore et produits chlorés. — Jusqu'à ces dernières années, le procédé catalytique le plus important était la préparation du chlore par la méthode Deacon. Il consiste à oxyder l'acide chlorhydrique par l'oxygène de l'air, en présence de sels de cuivre et à la température de 450-500°. Ce procédé a été décrit dans ses moindres détails par Lunge et d'autres auteurs et il est inutile de revenir ici sur ces points spéciaux.

Un procédé exactement inverse du précédent, c'est la combinaison du chlore et de l'hydrogène pour obtenir de l'acide chlorhydrique. Pataky (*Eng. Pat.*, 1831, 1900) obtient sans danger et d'une façon continue cette combinaison, en faisant passer les gaz en proportions équimoléculaires sur du charbon grossièrement pulvérisé et en réglant la température au moyen d'un bain-marie. Le procédé est destiné à être combiné à l'électrolyse des chlorures, mais il est probable qu'il prendra un plus grand développement. Pataky n'est du reste pas le seul inventeur qui ait pensé qu'un jour l'électrolyse remplacerait entièrement le procédé Leblanc. Lorenz (*Eng. Pat.*, 25073, 1894) propose de convertir le chlore en acide chlorhydrique par l'action combinée de la vapeur d'eau surchauffée et du charbon :

$$C + H^2O + Cl^2 = 2\,HCl + CO,\ C + H^2O + 2\,Cl^2 = 4\,HCl + CO^2$$

Signalons aussi qu'une usine électrolytique française, qui a acquis les procédés Outhenin-Chalandre, convertit une certaine proportion de chlore en acide chlorhydrique en brûlant de l'hydrogène dans une atmosphère de chlore. L'acide formé est introduit dans le compartiment anodique pour prévenir la production des hypochlorites et augmenter ainsi l'effet utile du courant.

Un autre procédé catalytique pour l'obtention du chlore à partir du sel, mérite d'être signalé. Il est décrit dans le brevet anglais 15152 de 1899 obtenu par M. Clemm. On fait passer un mélange d'air et d'anhydride sulfureux sur le chlorure additionné d'une substance de contact (oxyde de cuivre ou de fer) et maintenu en fusion. Autant que je puis en juger, le procédé de Clemm a plusieurs antécédents. L'effet produit par la présence du cuivre ou du fer a été signalé antérieurement par plusieurs savants. Robb (*Eng. Pat*, 788, 1853) parle de la décomposition du sel marin mélangé d'oxyde de fer, de manganèse ou de cendres de pyrites et façonné en briques avec addition d'alumine ou d'argile par les vapeurs d'acide sulfureux. Königs et Henderson (*Eng. Pat.*, 1642, 1871) décrivent un procédé très analogue. En 1872, ces inventeurs ont pris un autre brevet dans lequel l'air et l'anhydride sulfureux agissent successivement et non simultanément ; mais les produits obtenus sont toujours le chlore et le sulfate de soude. Krutwig (*J. Chem. Soc.*, 1898, A., II, 24) pense que l'oxyde ferrique agit par transport d'oxygène et que la quantité de sulfate formé dépend de la quantité d'oxyde de fer présente ; ses expériences étaient effectuées sur un mélange de sel et de pyrites, sans ou avec oxyde de fer, en proportion convenable, il a transformé les 91 % du sel, alors que sans oxyde, il n'atteignait que 27,8 à 29,4 %.

Hargreaves et Robinson (*Eng. Pat.*, 828, 1873) paraissent les premiers avoir trouvé que la transformation s'effectue en présence d'une petite quantité de substance catalytique ; ils indiquent la proportion d'une livre de cuivre (à l'état de sel), par tonne de chlorure de sodium. Ils revendiquent aussi l'emploi des sels de chrome et de manganèse.

Au cours d'expériences faites il y a six ans, j'ai étudié l'influence des sels de cuivre et de fer sur cette réaction, et je n'ai pris garde au brevet que je viens de signaler, qu'à la fin de mon travail. En l'absence de données sur ce sujet, un résumé de mes résultats peut présenter quelque intérêt

On faisait passer un mélange d'air et d'anhydride sulfureux, de composition connue sur du sel marin renfermé dans un tube de verre maintenu à température constante. L'agent catalytique employé (ajouté sous forme d'une solution de sulfate) était pulvérisé sur le sel, puis on mélangeait soigneusement la masse et on la séchait avant de l'introduire dans le tube de verre. On mesurait le chlore formé et l'excès d'anhydride sulfureux. Les conclusions de ce travail ont été les suivantes :

1° A une température inférieure à 600°, le sel marin fournit, en présence d'anhydride sulfureux et d'air, du chlore et du sulfate de sodium. En vases de verre, la transformation est excessivement lente.

2° L'addition de certaines substances augmente la vitesse de la réaction. Avec 0,25 % de cuivre, la réaction commence à 450° et augmente d'intensité avec la température. A 600° elle est de 50 % plus rapide qu'à 450°. En augmentant la proportion de cuivre, on augmente la vitesse de la réaction. 0,5 % de fer font le même effet que 0,25 % de cuivre. Les sulfates de magnésium et d'aluminium sont sans action.

3° En choisissant une vitesse convenable du courant gazeux, tout l'acide sulfureux est retenu, pendant qu'il se dégage son équivalent de chlore. En augmentant la vitesse, il passe de l'anhydride sulfureux en même temps que du chlore. La quantité de chlore mis en liberté augmente avec la vitesse du courant gazeux de telle sorte que le « chlore utilisable », c'est-à-dire celui qui subsiste une fois que s'est produite la réaction :

$$SO^2 + Cl^2 + 2\,H^2O = SO^4H^2 + 2\,HCl,$$

a toujours été égal au maximum produit lorsqu'il ne se dégageait pas d'acide sulfureux.

4° La transformation du chlore en sulfate peut-être complète. J'ai obtenu un produit final ne contenant que 1,5 % NaCl (expérience à 0,25 % Cu).

Les sels de cuivre et de fer agissent probablement en produisant de l'anhydride sulfurique aux dépens de l'acide sulfureux et de l'oxygène et cet anhydride réagit sur le chlorure pour donner, en présence d'oxygène en excès, du sulfate. C'est ce que montre une expérience effectuée comme il suit : Après avoir fait passer un certain temps de l'anhydride sulfureux et de l'air sur le sel, on changea les flacons absorbeurs en intercalant en même temps dans le tube un tampon d'amiante platinée. Le rapport du chlore aux anhydrides sulfureux et sulfurique passa alors de 1/14 à 1/1. Ce mode d'opérer, c'est-à-dire les réactions alternatives de formation d'anhydride sulfurique et de décomposition du sel, a été breveté en 1871 par Deacon (*Eng. Pat.*, 1908).

Chlorates. — Les brevets d'Imhoff ont pour objet une action catalytique rentrant dans notre définition et pour laquelle il est très difficile de trouver une explication. Ces brevets sont basés sur l'observation qu'on augmente notablement le rendement du courant en hypochlorite ou en chlorate, suivant les conditions de température, en ajoutant une petite quantité de chromate ou de bichromate soluble à une solution de chlorures soumise à l'électrolyse sans diaphragme.

Le rendement en chlorates dans l'électrolyse est loin d'être excellent ; les chiffres suivants, empruntés à Kershaw, le montrent :

	Rendement du courant	Rendement de l'énergie	Volts
Gall et Montlaur, Vallorbe	35 %	18 %	5,0
» , Lunge	45 »	22 »	5,0
Valeurs de Oettel	52 »	39 »	3,3

Depuis les brevets d'Imhoff, on a publié nombre d'études sur l'influence des chromates (Müller, Müller et Förster *Zeits. f. Elek.*, V, 469, VII, 398, VIII, 8 et *Mon. Sc.*).

Müller, en électrolysant une solution à 30 % NaCl et en suivant la marche de la réaction par la méthode d'analyse des gaz indiquée par Oettel, a trouvé que le rendement du courant monte de 32,8 % à 69,6 % par addition de 0,18 % K^2CrO^4. Dans son dernier travail, le même auteur a constaté, dans l'électrolyse du chlorure de potassium, que le rendement passait de 65,7 % à 88 % dans des conditions analogues. Ces chiffres montrent l'amélioration qu'on apporte dans le rendement des électrolyseurs par l'emploi de ce procédé. Une courte explication aidera à comprendre le mécanisme de l'action du chromate. Comme on le sait, la marche de l'électrolyse est influencée par divers facteurs. Ainsi, le courant se répartit d'une façon déterminée entre le sel à électrolyser et les autres sels (ajoutés ou formés au cours de l'électrolyse). Suivant le sel secondaire en solution, son électrolyse peut ne donner lieu qu'à la formation d'hydrogène et d'oxygène. La fraction du courant qui est utilisée est appelée, en raison des produits formés, perte de courant due à la décomposition de l'eau. Dans le cas de l'électrolyse des chlorates, le phénomène se complique de la réduction, par l'hydrogène formé, de l'hypochlorite produit intermédiairement. Les méthodes d'analyse créées par Oettel permettent de distinguer entre ces deux actions et de déterminer la perte en travail du courant, afférente à chacune d'elles. Dans son second mémoire, Müller cite un cas où, en l'absence de chromate, la perte par réduction était de 54 % et la perte par décomposition de l'eau, de 12,4 %. En ajoutant du chromate, la première est descendue à 4 % et la seconde montée à 28,5 %.

L'action du chromate semble due à une propriété spéciale qui annihile presque totalement la réduction cathodique qui accompagne ordinairement l'électrolyse. D'après les observations de Müller, observations que je puis confirmer, il se forme un dépôt renfermant du chrome sur la surface de la cathode. Ce composé n'est pas du chrome métallique (une cathode en chrome est sans effet), ni un alliage ; il a plutôt la nature d'un oxyde, et suivant Müller, son efficacité est due à ce qu'il constitue un diaphragme idéal.

L'addition de chromate est également recommandable dans la préparation des bromates et des iodates et permet d'obtenir un rendement utile du courant de 90 %.

Les sels de manganèse ne possèdent pas cette propriété qui paraît appartenir exclusivement aux chromates.

Par contre, les sels de cobalt ont un effet désastreux. D'après Brochet, en présence d'oxyde de cobalt il ne se forme pas de chlorate à la température de 70° ; au fur et à mesure de sa formation, l'hypochlorite est détruit avec dégagement d'oxygène. J'ajouterai que les effets des chromates et des sels de cobalt tendent à prouver que les chlorates se produisent par formation intermédiaire d'hypochlorites.

Soufre (Four Claus). — Nous avons de nouveau à nous occuper d'un procédé qui, comme le procédé Deacon, est appliqué sur une grande échelle. La nature catalytique n'est peut-être cependant pas aussi évidente. La réaction qui s'effectue dans le four Claus est l'oxydation partielle par l'air d'un gaz à 25 % d'hydrogène sulfuré. Le mélange gazeux passe à travers une couche d'un oxyde de fer spécial (ou du sulfure obtenu à partir de celui-ci au cours de l'opération) ; cet oxyde est maintenu à une température déterminée par la chaleur de la réaction.

Il se peut qu'une fois la température voulue atteinte, la nature de la matière employée pour garnir le four devienne indifférente ; en fait, d'après M. R. Forbes Carpenter (36 th. *Annual Report on Alkali Works*, p. 182), dans certaines usines on emploie avec succès la brique pilée au lieu d'oxyde de fer, pourvu que l'on maintienne le four à une température suffisamment élevée. Quelle que soit la nature de l'opération lorsque le four est en pleine activité, il n'en est pas moins vrai qu'au départ les influences catalytiques jouent un grand rôle ; dans certaines conditions, la nature du garnissage du four n'est pas sans effet. Cela ressort à l'évidence de la description donnée par Claus, ainsi que des expériences de plusieurs industriels. En relation avec ce procédé, il faut signaler que l'oxyde de fer employé pour garnir le four se transforme peu à peu en pyrite, fait rendu évident par les propriétés chimiques et physiques qu'il acquiert. Or, bien que les pyrites ainsi formées finissent par constituer le garnissage du four, on n'obtient pas de bons résultats avec un garnissage direct en pyrites ordinaires. Ce fait semble bien montrer qu'il y a là une action catalytique.

Nous citerons aussi quelques résultats intéressants obtenus par M. Carpenter avec diverses substances de garnissage.

a) Avec MnO^2, la réaction est caractérisée : 1° au-dessousde 400° F. par la formation de soufre libre ; 2° au-dessous de 500° F. par la formation de SO^2.

b) Avec l'oxyde de fer, les réactions, en général, sont caractérisées par la formation de SO^2 plutôt que de soufre libre.

c) Avec les briques pilées, une forte proportion de H^2S échappe à la réaction et il se forme du soufre libre au lieu de SO^2.

Comme on le sait, la réaction est loin d'être complète dans le four de Claus. Il s'établit un équilibre, variable avec la température, entre H^2S, SO^2, S, la vapeur d'eau résultant de la réaction et l'oxygène de l'air.

MM. Carey et Heslop ont proposé (brevet anglais 10317 de 1900) un appareil permettant de transformer en acide sulfurique, par le procédé de contact, le mélange de SO^2 et de H^2S qui s'échappe des fours et qui représente 15 à 20 % du soufre total traité.

Acide sulfurique. — Depuis deux ans, il a paru beaucoup de publications sur la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact. On a pris aussi un grand nombre de brevets sur ce sujet. Beaucoup de ceux-ci sont pleins d'intérêt, aussi en donnerai-je la liste pour ceux qui veulent étudier de près cette question.

Beaucoup d'essais ont été faits pour préparer l'anhydride sulfurique à partir de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène, et M. Lunge, dans son traité de la fabrication de la soude, a dressé la liste des insuccès.

La première méthode applicable, celle de Messel et de Winkler ne permettait de traiter que le mélange de SO^2 et O^2 obtenu par décomposition de l'acide sulfurique.

Elle ne pouvait donc servir qu'à la fabrication de l'acide fumant. Un grand pas en avant fut fait par Hænisch et Schrœder qui inventèrent un procédé pour séparer l'acide sulfureux des autres gaz des fours et l'obtenir ainsi à l'état pur. Mais, là aussi, l'on n'avait en vue que la préparation d'acide fumant ou d'anhydride. Le but de tous les perfectionnements ultérieurs a été l'obtention des acides de toutes concentrations à un prix tel qu'on peut lutter avec les acides de même force fabriqués dans les chambres de plomb. Ce but a été atteint. Actuellement la « Badische Anilin und Soda-Fabrik » transforme annuellement en acide sulfurique, par le procédé de contact, les gaz résultant du grillage de 80 000 tonnes de pyrites. Elle a démoli les chambres de plomb qu'elle employait auparavant.

Les procédés adoptés peuvent se subdiviser en deux groupes :

1° Ceux où l'on emploie le platine comme agent catalytique ;

2° Ceux où l'on emploie l'oxyde de fer ou des oxydes analogues.

La description la plus complète d'une méthode au platine est celle renfermée dans les brevets de la « Badische » et dans l'important article du Dr Knietsch (*Moniteur scientifique*, avril 1902, p. 289). Les principaux obstacles à surmonter ont été la destruction graduelle du pouvoir catalytique du platine et le réglage exact de la température des catalyseurs. En outre, il y avait d'autres difficultés, comme la

tendance de l'amiante, employée comme support du platine, à se rassembler et à gêner ainsi le passage du gaz.

BREVETS ANGLAIS CONCERNANT L'ANHYDRIDE SULFURIQUE

Inventeurs	Numéros	Années
Badische Anilin und Soda Fabrik	15 947	1898
» » » » »	15 948	1898
» » » » »	15 949	1898
» » » » »	15 950	1898
» » » » »	6 828	1901
» » » » »	1 904	1901
Meister Lucius und Brünig	6 057	1898
» » »	14 728	1898
» » »	285	1899
» » »	1 385	1901
Actien Gesellschaft für Zinkindustrie v. Grillo und Schrœder	25 518	1898
» » » » » »	17 034	1900
» » » » » »	10 412	1901
Verein Chemischer Fabriken Mannheim	17 266	1898
» » »	1 859	1899
» » »	3 185	1899
» » » et Clemm	24 748	1899
» » » »	4 610	1901
Clemm	15 151	1899
Raynaud et Pierron	16 253	1900
» »	16 254	1900
Babatz	1 216	1900
Naef	18 188	1900
»	18 191	1900

Le premier obstacle, déjà existant lorsqu'on employait le SO^2 formé à partir de l'acide sulfurique, devint beaucoup plus sérieux avec les gaz des fours. Ces gaz, outre de l'eau, renferment, en suspension beaucoup d'impuretés ; des composés de l'arsenic, de l'antimoine, du sélénium, du plomb, etc., et les ingénieurs de la Badische ont constaté que de petites quantités de ces corps, en particulier de combinaisons arsénicales ou mercurielles, peuvent rendre inactive une proportion relativement considérable de platine. Faraday avait déjà découvert que le pouvoir catalytique du platine est notablement influencé par certains composés. Tandis que dans certains cas (CO, CS^2) il ne fait que décroître, dans d'autres (HCl, H^2S) il est détruit d'une façon permanente. Dans son travail sur les piles à gaz, Mond signale un effet semblable de l'oxyde de carbone. Lunge a fait la même remarque en réduisant l'éthylène par l'hydrogène en présence de platine spongieux. Il faut une très faible proportion d'impuretés pour amener cette destruction du pouvoir catalytique, c'est ainsi que Knietsch indique que 1 ou 2 $^0/_0$ d'arsenic rendent le platine complètement inactif.

La première étape, dans cette fabrication, est la purification des gaz provenant du grillage des pyrites. S'il est très facile d'éliminer la plus grande partie des impuretés, il n'en est nullement de même pour les dernières traces. L'arsenic est surtout à redouter et son élimination se complique de ce qu'il se rencontre dans les vapeurs de soufre provenant de la distillation des pyrites et dans l'anhydride sulfurique formé directement par grillage. Le premier traitement que subissent les gaz au sortir des fours est leur mélange avec un jet d'air ou de vapeur. On combine ainsi le soufre et l'on dilue l'anhydride sulfurique, ce qui permettra de le condenser ultérieurement à une concentration telle qu'il n'attaque pas les tuyaux de plomb. Les impuretés se déposent ainsi sous forme d'une boue facile à enlever et non en incrustations dures, ce qui est le cas pour les gaz relativement secs. Les gaz passent alors dans un réfrigérant où l'acide et les impuretés se déposent. On a remarqué que, pour que cette purification soit efficace, il faut refroidir les gaz lentement ; dans ces conditions, l'anhydride sulfurique est beaucoup plus facilement condensé.

Les gaz, en partie purifiés et refroidis au-dessous de 100°, sont alors lavés à l'eau ou à l'acide sulfurique dilué, puis séchés au moyen d'acide sulfurique concentré. Les gaz doivent alors être secs et exempts d'arsenic, ce que l'on doit vérifier continuellement par l'analyse.

Avant de passer à l'étude de la réaction même, je dirai quelques mots de l'influence de l'humidité des gaz. Il n'y a pas de doute que si les gaz sont humides, la masse de contact est rapidement détériorée. Néanmoins, il ressort des recherches de Russel et de Smith (1), qu'une certaine quantité d'humidité est nécessaire pour que la réaction s'effectue. Lorsque l'oxygène et l'acide sulfureux parfaitement secs se trouvent au contact de ponce platinée, à chaud, la quantité des deux gaz qui entre en réaction peut être très faible.

D'autres expériences ont permis à ces savants de conclure qu'en l'absence de toute trace d'humidité il ne se produit pas de réaction. Il semble donc que, même après dessiccation par l'acide sulfurique concentré, il reste encore suffisamment de vapeur d'eau dans les gaz pour que leur combinaison s'effectue rapidement. Il serait intéressant de posséder une donnée sur ce point et de savoir si, industriellement, il ne se peut pas qu'on pousse le séchage trop loin.

Catalyseurs. — Nous arrivons maintenant au second stade, soit à l'opération proprement dite, la

(1) *J. Chem. Soc. Trans.*, 1900, p. 348.

transformation en anhydride sulfurique de l'oxygène et de l'acide sulfureux dilués dans de l'azote. La combinaison s'effectue dès que la température convenable est atteinte.

D'après les brevets, il est bon de chauffer préalablement les gaz à 250-300° et de maintenir la température du catalyseur à 450-500°. D'après les données de Knietsch, il n'y a pas, à proprement parler, de réaction au-dessous de 200° ni au-dessus de 900-1000°. La réaction, lente à 200°, atteint son maximum de vitesse à 450°, puis décroît de nouveau lorsque la température s'élève. La température de transformation maxima est d'autant plus élevée que la masse de contact est moins riche en platine. Un procédé spécial, basé sur cette observation, a été breveté par Raynaud et Pierron (Br. anglais 16254, de 1900).

On voit donc que les limites des températures favorables sont assez rapprochées, mais en opérant entre ces limites, on transforme les 98 à 99 % de l'acide sulfureux total. Encore faut-il qu'il y ait un excès d'oxygène sur la quantité théoriquement nécessaire.

La réaction :

$$SO^2 + O = SO^3,$$

est accompagnée d'un dégagement de chaleur de 22600 calories, quantité de chaleur suffisante pour porter la masse de contact à une température très élevée. Même avec le gaz des fours — gaz qui renferme 6 à 8 % SO^2 — la température obtenue est supérieure à celle qui donne les meilleurs résultats : il est donc nécessaire de refroidir le catalyseur. Ce refroidissement est obtenu directement au moyen de tout ou partie des gaz purifiés qui, avant de pénétrer dans le catalyseur, circulent, dans une double enveloppe, autour de la masse de contact. C'est le principe des contre-courants, principe employé dans beaucoup d'échangeurs de température. En refroidissant ainsi les gaz en réaction et les produits de la réaction, on diminue notablement la quantité de combustible nécessaire pour élever à la valeur voulue la température des gaz qui pénètrent dans le catalyseur. Le brevet anglais 15949 de 1898 décrit la construction de ces appareils et les principes du mode opératoire. Meister, Lucius et Brünig ont breveté un appareil très analogue (Br. anglais 6057 de 1898). Le premier brevet revendique le refroidissement de la masse de contact ; le second l'échauffement des gaz qui pénètrent dans le catalyseur. Le résultat final est le même dans les deux cas.

Babatz, dans le brevet anglais 1216 de 1900, propose de chauffer les gaz purifiés au moyen des gaz impurs. La quantité de chaleur ainsi obtenue est probablement plus que suffisante. Les 90 % de la chaleur produite dans les fours sont entraînés par les gaz. La température atteinte par ceux-ci est, d'après Hurter, en théorie de 800 à 900°, mais elle est beaucoup plus basse en pratique. Les mesures directes de Krutwig et Dumoncourt sur des fours Maletra leur ont donné 680, 750, 720 et 650°. Cette méthode de chauffage des gaz n'est pas exempte de difficultés. Elle n'est pas aussi simple, ni aussi directe, que celle que nous avons décrite précédemment et qui consiste à utiliser la chaleur formée dans les catalyseurs. Cette dernière méthode permet en même temps le réglage de la température de l'appareil.

Le réglage de la température du catalyseur a été obtenu aussi de diverses façons en dehors du principe des contre-courants. Meister, Lucius et Brüning augmentent la chaleur transmise aux gaz purifiés venant des fours, en injectant de la vapeur d'eau surchauffée dans les gaz qui ont déjà réagi. On crée ainsi une différence de température considérable entre les deux courants gazeux, tant que la température est supérieure à la température de condensation de l'acide sulfurique ; on diminue ainsi notablement l'espace d'appareils nécessaires pour échanger une quantité donnée de chaleur. Ce procédé (Br. anglais 14728 de 1898) est une addition au brevet 6057 de 1898, qui décrit déjà une méthode de chauffage des gaz. Dans le brevet 285 de 1899, la même maison a revendiqué l'invention d'une méthode de réglage de la température des catalyseurs. On fait arriver en divers points de l'appareil, du gaz froid, de façon à modérer la chaleur qui pourrait devenir excessive. Grillo et Schrœder n'emploient pas un catalyseur dont la température est réglée par un courant extérieur, du type de ceux de la Badische. Ils divisent leur catalyseur en plusieurs chambres (Br. anglais 17034 de 1900). Les gaz traversent successivement ces chambres et de larges espaces intermédiaires. Ces inventeurs prétendent ainsi obtenir la transformation des 96-98 % du SO^2 total au lieu de 85 à 90 %, lorsqu'on n'emploie pas ce système. Le rendement moindre serait dû à l'élévation excessive de la température au centre de la masse de contact et à l'abaissement trop considérable de la température des parois.

Raynaud et Pierron, dans le brevet 16254 de 1900, basent leur procédé sur l'observation qu'ils ont faite, qu'à une température définie il existe, pour chaque concentration du gaz de grillage, une teneur déterminée en platine, plus favorable que toute autre. Ce point a déjà été signalé. En outre, ces chimistes règlent la température en dirigeant au début le gaz riche en SO^2 sur une masse de contact pauvre en platine ; lorsque la réaction a pris un certain développement, le gaz passe au contact d'une masse plus riche, enfin il traverse de nouveau une masse pauvre pour recombiner les gaz provenant de dissociation secondaire.

Dans un brevet récemment publié (1385 de 1901), Meister, Lucius et Brüning indiquent que c'est à tort qu'on règle la température avec autant de soin. Ils proposent, comme beaucoup plus économique, l'emploi de deux catalyseurs en série ; le premier travaillant à une température beaucoup plus élevée que celles utilisées jusqu'ici. Avec ce mode opératoire, il est impossible — les chiffres de M. Knietsch le prouvent — d'obtenir dans le premier appareil une transformation complète. Néanmoins, ces inventeurs obtiennent ainsi une plus forte proportion d'anhydride par unité de poids de platine.

Les gaz partiellement transformés, après refroidissement à la température voulue, passent dans le second catalyseur où la réaction se termine à peu près complètement.

Dans le brevet 2368 de 1901, ils proposent, en outre, d'absorber l'anhydride sulfurique formé dans le premier catalyseur avant de faire passer les gaz dans le second. Le brevet 1385 de 1901 préconise l'emploi de masses de contact différentes dans le premier et dans le second catalyseur. Nous reparle-

rons plus loin de cette méthode préconisée aussi par Clemm et le « Verein Chemischer Fabriken Mannheim ». En l'absence de données, on ne peut rien dire de ce procédé de transformation par stades successifs. Il faut, en tous cas, considérer que le platine est un produit très coûteux et que tout procédé qui permet de diminuer la quantité qu'on en emploie, conduit à un abaissement sérieux des frais d'établissement et, par conséquent, à une diminution des frais de production.

Comme masse de contact, on emploie généralement l'amiante platinée. On la prépare de diverses façons, chaque procédé donnant probablement un produit d'activité différente. Les préparations exactes ainsi que la teneur en platine semblent être des secrets jalousement gardés par les inventeurs. Raynaud et Pierron parlent de masses à 5 °/₀ de platine et de produits plus riches — jusqu'à 40 °/₀ de platine — ces derniers beaucoup plus rarement employés. L'amiante est un excellent support pour le platine, soit à cause de sa nature poreuse, soit parce qu'elle donne une très grande surface par unité de poids ; avec elle il y a très peu d'espace nuisible dans les catalyseurs. Par contre elle présente l'inconvénient de se tasser en blocs sous l'influence de pressions très faibles comme celles qui se produisent inévitablement au passage d'aussi grande quantités de gaz. La « Badische » a indiqué, dans le brevet 15590 de 1898, le moyen de remédier à cet inconvénient en répartissant l'amiante par petits paquets sur des plaques perforées séparées par un intervalle convenable. Ce procédé permet un moins bon mélange des gaz que celui précédemment décrit (Brevet 17034 de 1900).

Mais l'amiante n'est pas le seul support qu'on ait proposé. L' « Actiengesellschaft für Zink-Industrie » emploie des sels solubles (Br. 25158 de 1898). Ces sels doivent être tels qu'ils ne subissent pas de modification au contact de l'anhydride sulfurique ; on emploiera donc un sulfate ou un phosphate. Les chlorures sont inutilisables ; ils se convertiraient, plus ou moins rapidement, en sulfates et le passage des gaz deviendrait plus difficile. Le grand avantage de ce genre de support est la préparation facile de la masse de contact et l'égale répartition du platine. En outre ce métal est facilement récupéré lorsque la masse devient inactive. La préparation est la suivante : on fait une solution de chlorure de platine et du sel employé comme support, on évapore le tout à sec et on broye le produit en grain de grosseur uniforme. On sépare ensuite le platine où l'état métallique en chauffant le produit. Les brevets assurent qu'une masse à 0,1 °/₀ de platine est très active.

La même société a obtenu le brevet allemand 115333 pour une purification sèche de sa masse de contact. Cette purification consiste à chauffer la masse dans un courant de chlore pour chasser le mercure, l'arsenic etc., et dans un courant d'un gaz réducteur (gaz de houille) pour éliminer les composés oxygénés.

L' « Aktien-Gesellschaft für Zink-Industrie » a aussi obtenu un brevet (Br. anglais 10412 de 1901) pour l'obtention de masses très poreuses. On fait passer dans la masse pâteuse, pendant toute la durée de la dessication, un courant d'air à une vitesse analogue à celle des gaz de grillage dans le catalyseur. En addition à celles mentionnées dans le brevet 25158, on revendique aussi l'emploi de substances renfermant de l'eau de cristallisation, comme le gypse, l'argile etc. Ces opérations peuvent être effectuées dans les appareils même qui, ensuite, fonctionneront comme catalyseurs, Neuendorf (D. R. P. 127846) prépare un produit analogue en faisant agir sur des sels de baryum, calcium ou strontium autres que les sulfates, un mélange d'air, d'acide sulfureux et de vapeur d'eau ou des vapeurs d'acide sulfurique à haute température. « La « Badische Anilin und Soda-Fabrik (Br. anglais 6828 de 1901) prépare le support par réaction d'un mélange intime d'oxyde ou d'hydrate d'un métal alcalin ou alcalino-terreux ou de sels à radical acide facilement volatil de ces métaux sur un sel à base volatile comme l'ammoniaque et à radical acide difficilement volatil (sulfate ou phosphate), le tout à la température convenable. Il se produit une double décomposition et les vapeurs du sel volatif formé donnent, en s'échappant, un haut degré de porosité au sel fixe restant. Le platine peut être ajouté avant ou après l'opération de cuisson.

Des masses de contact où l'on emploie l'argile comme support ont été décrites par Efrein (Br. anglais 14339 de 1899) et par la fabrique ci-devant Goldenberg, Geromont et Cie (Br. anglais 618 de 1900).

Le dernier agent catalytique qu'on ait proposé est l'acide vanadique. De Haen a obtenu le brevet américain 687834 pour son amiante imprégnée de ce composé. Il présente un avantage de prix sur le platine, mais l'on ne peut dire si, comme ce métal, il est influencé par les impuretés des gaz.

D'après Haussermann il permet d'obtenir la transformation de 84 °/₀ du SO^2 total à 465°.

Procédé à l'oxyde de fer. — Nous allons maintenant étudier l'important procédé employé dans l'usine du « Verein Chemischer Fabriken » à Mannheim. La méthode même est décrite dans le brevet anglais 17266 de 1898. Les auteurs rappellent le travail de Wöhler (1852) sur le pouvoir qu'ont les oxydes de cuivre, de fer et de chrome, de provoquer la combinaison de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène au rouge naissant et, en connection avec ce fait, que 8 à 10 °/₀ du soufre des gaz de grillage des pyrites est à l'état d'anhydride sulfurique. Ils signalent aussi le travail de Lunge, paru dans les *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, en 1877, dans lequel cet auteur indique qu'on peut transformer en acide sulfurique, en employant les cendres de pyrites, au maximum 16 à 18 °/₀ du soufre total. Ces chimistes ont trouvé qu'il en est ainsi parce que l'on employait des cendres trop froides, mais si l'on se sert de cendres récemment produites et si l'on sèche l'air servant au grillage, on peut obtenir une transformation de 60 °/₀ et, dans certaines conditions, de 90 °/₀. La réaction est plus complète lorsqu'on dilue, avec de l'air sec et chaud, les gaz de grillage, de façon qu'ils renferment 2 à 3 °/₀ SO^2, avant de les faire passer sur la masse de contact (Br. anglais 3185 de 1899). L'appareil ou s'effectue l'opération est décrit dans le brevet anglais de 1859 de 1899. Les fours à griller entourent le catalyseur. L'air sec arrivent dans les fours et passe de là directement dans le catalyseur qui est maintenu au rouge. Il n'est pas nécessaire de purifier au préalable les gaz. Néanmoins le produit obtenu est assez pur, l'arsenic donne, en effet, avec l'oxyde de fer un composé non volatil. L'activité de la masse de contact diminue à mesure que sa teneur en arsenic augmente mais ce n'est pas un inconvénient sérieux puisqu'on a toujours sous la main un excès de celle-ci et que le changement est facile.

Il me semble douteux qu'on puisse ainsi obtenir une transformation complète sur pied industriel. D'après les données de Knietsch la température de transformation est trop élevée (500-600°) et les brevets de Mannheim le confirment en parlant du rouge. Cette difficulté a été reconnue ; le brevet anglais 24748 de 1899, accordé à Clemm et au Verein Chemischer Fabriken a pour objet de la surmonter en combinant le procédé à l'oxyde de fer au procédé au platine. Au sortir du catalyseur à oxyde de fer, les gaz purifiés sont dirigés dans un catalyseur à platine. Ce brevet décrit aussi un moyen d'empêcher la masse de se former en blocs. Dans ce but le platine est déposé sur un treillage de fabrication convenable et celui-ci repose sur un chassis. Le brevet anglais 4610 de 1901 protège l'emploi d'autres oxydes que celui de fer.

Avec quelques modifications, ce procédé a été breveté aux Etats Unis par Frasch (664330), qui grille une substance produisant de l'oxyde de fer pour y faire passer le mélange d'air et de SO^2, et par Blackmore (686021), qui substitue à l'oxyde de fer un sulfure préparé en faisant passer du soufre et de l'acide sulfureux sur l'oxyde de fer).

Pour maintenir à un degré convenable la température de l'oxyde de fer Briegleb (D. R. P. 121906) a proposé de le chauffer intérieurement avec un combustible exempt d'hydrogène.

Quant aux brevets de Naef, leur principal intérêt réside dans le nombre des revendications qu'ils renferment, 134 pour le premier, 254 pour le second.

Il nous reste à traiter un dernier point ; l'absorption de l'anhydride sulfurique contenu dans les gaz qui sortent du catalyseur. En règle générale elle se fait au moyen d'acide sulfurique contenu dans des récipients convenables, l'absorption par l'eau étant beaucoup trop énergique. Signalons à ce sujet l'observation curieuse de Knietsch : c'est l'acide à 97-98 °/₀ H^2SO^4 qui absorbe le mieux l'anhydride, mieux que les acides plus concentrés ou plus dilués. C'est donc de cet acide que l'on se sert en ajoutant continuellement de l'acide plus dilué dans la proportion où l'anhydride se condense, de façon à maintenir constant le degré de l'acide.

L'acide exerce une faible action sur le fer employé pour construire les absorbeurs. Quand on veut obtenir un acide exempt de ce métal il faut effectuer l'absorption avec un acide à 27 °/₀ SO^3 libre, représenté par la formule $2H^2SO^4$, SO^3, avec des absorbeurs en fer forgé. Ce procédé est décrit dans le brevet anglais 1904 de 1901, accordé à la « Badische » ; on peut ainsi obtenir un acide ne renfermant pas plus de 0,003. 0,001 °/₀ de fer.

Nous avons essayé de décrire aussi complètement que possible le procédé de contact pour la fabrication de l'acide sulfurique, non seulement à cause de son importance et de sa nouveauté, mais aussi pour montrer les difficultés inhérentes aux procédés catalytiques analogues. Ces difficultés ont été discutées et nous avons vu comment on les a surmontées l'une après l'autre par de patientes et laborieuses recherches.

Elles avaient, à beaucoup d'égards, de grandes analogies avec celles qu'a rencontrées au début le procédé Deacon. Dans les deux cas, la température des chambres à réaction est un facteur très important et doit être maintenue dans des limites assez resserrées. La nature de la masse de contact, la concentration de l'agent catalytique, la nature de la substance employée comme support ont une grande importance.

Dans les deux cas il faut tenir compte de la décroissance de l'activité occasionnée par les impuretés. Ces impuretés sont l'arsenic et l'anhydride sulfurique pour le procédé Deacon, l'arsenic et l'eau pour le procédé de contact. Cette décroissance, toujours importante, l'est surtout lorsqu'on emploie un agent catalytique aussi coûteux que le platine et il a fallu reconnaître que, dans ce cas, il était indispensable de purifier avec soin les gaz. Quand la substance catalytique est moins chère et moins délicate, on a reconnu qu'il était plus économique de la renouveler de temps à autre plutôt que de purifier les gaz.

Réactions organiques

Aldéhydes. — La plus simple des aldéhydes est le méthanal proposé récemment comme antiseptique. Dans sa préparation aussi l'on peut utiliser le noir de platine, et l'on a décrit nombre de lampes sans flamme dans lesquelles on dirige un mélange d'alcool et d'air sur cet agent. Comme exemple je citerai l'appareil décrit par Faillet dans le brevet anglais 8575 de 1895. Le mode opératoire est simple et la réaction se continue d'elle-même, après avoir été amorcée, la chaleur dégagée maintenant au rouge l'éponge de platine.

L'oxydation par l'oxygène de l'air en présence de platine semble être commune à des alcools de propriétés très différentes. Trillat, en employant une spirale de platine a montré (*C. R.* CXXIII, 822) que les alcools non saturés sont transformés de cette façon dans les aldéhydes correspondantes ; il a pu ainsi préparer la vanilline à partir de l'isoeugénol.

Ipatiew (*Ber.* 1901. 3375) a décrit récemment un mode de préparation des aldéhydes qui semble être, à première vue, une dissociation et non une oxydation des alcools. En opérant sur de l'alcool éthylique et dans des appareils de verre, Ipatiew a montré qu'il se produit une décomposition, faible à 700°, mais énergique à 800° et au-dessus. A cette température 1/5 de l'alcool donne de l'éthylène et de l'eau tandis que le reste se décompose en aldéhyde et hydrogène. L'aldéhyde elle-même se décompose partiellement (2/3) en acide carbonique et méthane. Dans un appareil de platine, la réaction suit la même marche. Mais le résultat est tout différent si l'on fait passer les vapeurs sur du zinc métallique. En présence de ce métal, la réaction à lieu à 620-650° et on retrouve 80 °/₀ de l'alcool sous forme d'aldéhyde dans le produit formé.

L'auteur a retrouvé cette propriété du zinc chez les métaux qui décomposent l'eau facilement et sont susceptibles de s'oxyder et de se réduire facilement.

Il estime que l'eau qui se forme en même temps que l'éthylène par décomposition de l'alcool est décomposée par le zinc avec formation d'oxyde de zinc. Ce dernier oxyde l'alcool en donnant de l'eau, de l'aldéhyde et du zinc et l'eau reforme de nouveau l'oxyde de zinc.

La méthode peut s'appliquer soit aux alcools primaires, qui donnent des aldéhydes, soit aux alcools secondaires, qui fournissent des cétones. C'est ainsi que Ipatiew a préparé les aldéhydes isobutylique et isovalérique, l'acroléine, la benzaldéhyde, l'acétone. Il a, de plus, montré que les oxydes de ces métaux agissent comme les métaux eux-mêmes. En présence de graphite, à 600°, les alcools donnent un hydrocarbure éthylénique et de l'eau.

Kuchler et Buff (D. R. P. 126461) ont décrit une réaction d'un tout autre ordre, modification de celle de Friedel et Crafts. Ils préparent la benzaldéhyde à partir de benzène en le soumettant à l'action simultanée de CO et de HCl, en présence de chlorure cuivreux et de bromure d'aluminium. Le chlorure cuivreux sert à faire entrer l'oxyde de carbone en solution, le bromure d'aluminium est l'agent catalytique. On a substitué le bromure d'aluminium au chlorure à cause de sa forte solubilité dans le benzène.

Acide acétique et acétone. — Behrens a proposé (Br. anglais 3392 de 1901) un procédé intéressant de purification de l'acide acétique. Il en élimine les composés empyreumatiques en oxydant les vapeurs de l'acide brut par l'oxygène de l'air en présence de noir de platine. Mais je ne puis dire jusqu'à quel point cette méthode est efficace.

Squibb a décrit, dans le *Journal of the Society of chemical Industry* (**14**, 506 et **15**, 512) un procédé de décomposition catalytique de l'acide acétique lui-même. En faisant passer les vapeurs de cet acide dans un tube chauffé à 500° il ne se produit qu'une faible décomposition. La décomposition augmente lorsqu'on remplit le tube de pierre ponce et devient presque totale en présence de carbonate de baryum. Les produits de décomposition sont de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acétone dans la proportion de 90 °/₀ de la quantité qu'on calcule par l'équation :

$$2\,CH^3COOH = (CH^3)^2CO + CO^2 + H^2O,$$

Squibb a obtenu des résultats satisfaisants, soit dans son laboratoire, soit sur pied industriel. J'ai pu répéter ces expériences il y a quelques années et suis en mesure de confirmer les conclusions de Squibb. La propriété catalytique paraît commune à tous les carbonates (et acétates) dont les métaux sont susceptibles de former des acétates qui, par distillation, fournissent de l'acétone.

La température de décomposition varie avec la nature chimique et avec l'état physique du carbonate employé.

Tétrachlorure de carbone. — En raison de son pouvoir dissolvant, de son point d'ébullition relativement bas et de son incombustibilité, cette substance a été souvent proposée, au cours de ces dernières années comme succédané de l'éther de pétrole, de l'éther, du sulfure de carbone etc. Le procédé ordinaire de préparation est la chloruration du sulfure de carbone :

$$CS^2 + 3\,Cl^2 = CCl^4 + S^2Cl^2.$$

Klason (*D. Ch. Ges.* **20**, 2375) a montré que la réaction est très faible à la température ordinaire, mais qu'il se forme rapidement du tétrachlorure de carbone en présence d'agents susceptibles de transporter le chlore tels que l'iode, le pentachlorure d'antimoine etc. Au cours de ses recherches il a isolé toute une série de produits intermédiaires renfermant du carbone, du chlore et du soufre. L'un deux, CCl^3SCl, en l'absence d'agent de transport du chlore, absorbe ce gaz en grandes quantités ; mais en présence d'une trace d'iode il se produit une substitution immédiate, avec formation de CCl^4 et de S^2Cl^2.

Lever, Lever et Scott emploient la méthode décrite dans le brevet anglais 18990 de 1889, ils font passer du chlore sec dans du sulfure de carbone renfermant en dissolution 2 à 12 °/₀ d'iode ; ils estiment que le brome et le pentachlorure d'antimoine sont moins efficaces. Néanmoins, d'après Eckenroth, il paraît que cette dernière substance est très employée en Allemagne et qu'on s'en sert pour produire de grandes quantités de tétrachlorure.

Il ressort de la réaction indiquée ci-dessus qu'il se forme une molécule S^2Cl^2 pour une molécule CCl^4 ; les 2/3 seulement du chlore se lient donc au carbone. Lorsqu'on n'a pas la vente du chlorure de soufre, il est préférable d'utiliser plus complètement le chlore. On arrive à ce résultat (Müller et Dubois, Br. anglais 19628 de 1893) en ajoutant au mélange du fer finement divisé. La réaction se produit d'elle-même à 60° et il n'est nécessaire de chauffer plus haut qu'à la fin de l'opération. Le soufre se sépare en grands cristaux et peut être employé à la régénération du sulfure de carbone. L'équation :

$$2\,S^2Cl^2 + CS^2 = CCl^4 + 6\,S,$$

exprime la réaction.

L'emploi de ces agents de transport du chlore n'est pas limité à la préparation du tétra-chlorure de carbone, il s'applique aussi à beaucoup d'autres réactions. L'étude du mode de fonctionnement de ces substances a été étudié en 1884-85 par Lothar-Meyer, Schenfelen, Page, etc., qui ont découvert, au cours de ces recherches, plusieurs réactions intéressantes. On a étudié beaucoup de chlorures, mais seuls $FeCl^3$, $AlCl^3$, $TlCl^3$, $TlCl$, $MoCl^5$ et $SbCl^5$ paraissent favoriser la chloruration.

Page estime que le chlorure forme un composé moléculaire avec la substance à chlorer et que ce composé est détruit par le chlore avec mise en liberté d'acide chlorhydrique. Les expériences de bromuration effectuées par Meyer indiquent bien que le sel métallique prend part à la réaction.

Hofmann avait déjà signalé, vers 1861, l'action accélératrice de $SbCl^5$.

Avant de terminer ce chapitre de mon sujet, je signalerai encore l'oxydation de la naphtaline en acide phthalique par l'acide sulfurique en présence de mercure ; réaction formant un des nombreux stades de la préparation de l'indigo synthétique. Wilfarth a signalé le premier l'augmentation du pouvoir oxydant de l'acide sulfurique en présence de mercure et il y a plusieurs années qu'on a préconisé l'emploi de ce métal comme adjuvant, dans la méthode de Kjeldahl, pour détruire les matières organiques. Dans ce cas, on cherchait une oxydation complète, elle doit n'être que partielle lorsqu'on traite la naphtaline.

Rosenthal a aussi breveté un mode analogue d'oxydation partielle (D. R. P. 127180). Lorsqu'on traite les amines aromatiques tertiaires par l'acide sulfurique à 200°, on obtient des bases du groupe phényle. Avec l'acide sulfurique seul, le rendement est de 8 à 10 %, alors qu'il atteint 30-40 % en présence de mercure. Si, au lieu de mercure, on emploie du nitrobenzène, de la benzaldéhyde ou une substance formant avec l'acide sulfurique de l'anhydride sulfureux, le rendement devient quantitatif.

J'arrive ainsi au bout des méthodes de préparation des produits spéciaux. Je ne parlerai pas de la fabrication du glucose et autres substances analogues produites par hydrolyse avec emploi de quantités comparativement faibles d'acide. Ces procédés ont été trop souvent décrits et sont trop connus pour que nous en parlions ici.

On a remarqué que, dans les cas que j'ai signalés, il s'agissait toujours d'une accélération de la réaction exercée par la substance catalytique. Mais, d'après notre définition de la catalyse, celle-ci peut aussi avoir pour résultat un ralentissement de la réaction ; je citerai quelques exemples de ce cas. C'est ainsi que la présence de 0,2 % d'humidité altère, d'après M. Orsman, suffisamment la marche de la décomposition du fulminate de mercure pur, pour transformer en explosion sa détonation. Un autre point intéressant est que, mélangé à du chlorate de potassium, le fulminate n'est nullement influencé par l'humidité. A signaler aussi l'action de conservation exercée par des traces d'acide sur le peroxyde d'hydrogène et l'acide cyanhydrique.

Il convient aussi de considérer que, dans certains cas, des substances regardées généralement comme instables, ne doivent leur instabilité qu'à la présence d'un agent catalytique et que l'on obtient les meilleurs résultats en éliminant celui-ci. C'est ainsi que Muspratt et Smith ont montré que la décomposition de l'hypochlorite de soude en solution provient de traces de fer à l'état de ferrate. On a proposé des méthodes d'élimination de ce métal et on a pu ainsi obtenir un produit commercial constant.

Les réactions ont aussi leur importance pour l'analyse. La détermination de l'hydrogène dans les mélanges gazeux au moyen de l'amiante au palladium est un exemple élégant de combustion fractionnée par action catalytique. Citons à ce sujet les intéressants travaux de Philipps sur la température à laquelle les divers gaz s'oxydent en présence de cet agent catalytique. Pour l'hydrogène, c'est entre 20 et 55°, pour l'oxyde de carbone entre 290 et 359°, pour l'hydrogène arsénié entre 404 et 414°. La méthode de séparation de l'éthylène et des vapeurs de benzène, proposée par Harbeck et Lunge (*J. Ch. Soc. Abs.*, 1898, 2, 166) par réduction fractionnée au moyen de l'hydrogène en présence de noir de platine, chauffé à 90-100°, présente beaucoup d'analogie avec la précédente. Un autre point très important, signalé par Rosenheim (*Chem. News.*, 1901, 277) est le fait que le miroir d'arsenic peut ne pas produire en présence de composés de sélénium. Mais il est probable que la cause de cette action est toute mécanique et diffère notablement de celles que nous avions étudiées jusqu'ici. Un autre exemple d'action catalytique, c'est la méthode de Marshall pour déceler et déterminer de très faibles quantités de manganèse. On oxyde ce métal en permanganate au moyen d'un persulfate et d'une trace d'un sel d'argent ; en l'absence de ce dernier composé, l'oxydation s'arrête dès qu'il s'est formé du peroxyde.

D'autres effets catalytiques intéressants sont ceux produits par les métaux à l'état colloïdal. Zsigmundy (*Zeits. Anal. Chem* , 1901, 697) a donné une méthode pour reconnaître, au moyen d'une solution d'or colloïdal, d'autres substances colloïdales en solution, les différencier en divers groupes et déterminer approximativement leur quantité.

Bredig a découvert une méthode intéressante de préparation du platine colloïdal. Il obtient ce corps en faisant passer un arc électrique entre des pointes de platine immergées dans de l'eau froide. D'autres de ces solutions métalliques ont été obtenues par voie chimique. Zsigmundy réduit le chlorure d'or $AuCl^3.HCl + 3H^2O$ par la formaldéhyde additionnée d'un peu de carbonate de potassium.

Il nous faut aussi signaler les actions catalytiques exercées par les parois du récipient où se fait la réaction. Van t'Hoff en cite de nombreux exemples dans sa « Dynamique chimique ». Citons aussi la décomposition par la chaleur de l'ammoniaque, décomposition étudiée par Ramsay et Young (*J. Chem. Soc.*, 1884, 88). Cette étude a été reprise par Henderson et Beilby (*J. Chem. Soc.*, 1901, 1245) ; le passage de l'ammoniaque dans des tubes métalliques chauffés ne provoque pas seulement la décomposition de cette base, mais aussi la désintégration physique du métal.

Je vais maintenant considérer rapidement les principes embrassant ces diverses réactions. Il serait impossible à l'heure actuelle de le faire d'une façon très approfondie ; nos connaissances actuelles sont trop superficielles pour que nous puissions faire plus que d'en esquisser le mécanisme. Mais il y a cependant quelque chose de certain, c'est qu'il n'existe pas de force mystérieuse catalytique, d'action de contact, comme le pensaient autrefois beaucoup de chimistes — et non des moins connus.

Mais s'il n'existe pas une force catalytique unique, il y a beaucoup de réactions qui sont influencées par la présence d'une petite quantité de substance étrangère, celle-ci demeurant, en apparence, sans modification. On peut attribuer à cette classe de réactions le nom de « catalytiques » sans craindre d'être obscur. On pourrait aussi admettre, comme plus descriptif, le nom « d'actions cycliques » proposé par quelques auteurs.

Si nous considérons la division admise par Ostwald, nous voyons que le caractère des réactions du premier groupe est plutôt physique que chimique. La séparation d'une substance de ses solutions sursaturées diffère essentiellement des réactions que nous avons étudiées et, comme le quatrième groupe — action des enzymes — je m'abstiendrai de la traiter dans ce qui suit. L'action des enzymes est peu connue, son résultat est identique à celui d'une hydrolyse et il est probable qu'on a affaire à des réactions intermédiaires analogues à celles des autres catalyses.

En ce qui concerne les deux autres groupes, en les étudiant à la lumière des réactions que nous venons d'étudier, on voit qu'on peut les subdiviser en deux classes :

1° Celles ou la substance catalytique est le platine ou un corps susceptible d'occlure les gaz.

2° Celles ou la substance catalytique est un composé susceptible de réagir avec un des corps entrant en jeu dans la réaction principale.

Les réactions rentrant dans la première catégorie sont, à part les dissociations, en général des réductions et des oxydations. Les agents les plus actifs sont le platine et le palladium ; on peut aussi, souvent employer avec avantages les diverses modifications du carbone. La rapidité et l'extension de la réaction dépendent beaucoup des conditions physiques de la substance catalytique, et aussi de ses propriétés chimiques et physiques ; elle peut aussi dépendre des conditions physiques créées par la substance catalytique. Pour quelques réactions, le platine en feuilles est suffisant, pour d'autres, il faut du noir de platine et le mode de préparation de ce corps a beaucoup d'influence. Lorsque le platine ne peut être employé, on peut lui substituer le palladium dans des conditions analogues.

Comme on le sait, le platine et le palladium possèdent à un haut degré la faculté d'occlure l'hydrogène et l'oxygène et, dans cet état, ces gaz réagissent très facilement. L'état physique des gaz occlus est mal connu, divers chimistes arrivant, d'après leurs résultats expérimentaux, à des conclusions à peu près contraires. On admet généralement que l'occlusion de l'oxygène par le palladium est due à la formation d'un oxyde (PdO). Pour l'hydrogène, il est très douteux qu'il se forme une combinaison ; Ramsay et Hoitsema sont arrivés indépendamment à la conclusion que l'hydrogène occlus est monoatomique.

Si ces théories sont exactes, les oxydations effectuées à l'aide du palladium et du platine rentreraient dans la seconde de nos subdivisions, pour prendre place parmi les « réactions intermédiaires ». Engler et Wöhler sont aussi arrivés à cette conclusion ; ils admettent un peroxyde de platine intermédiaire PtO^2. Mais les réductions ne rentrent pas dans ce groupe ; elles seraient dues au fait que l'hydrogène est à l'état atomique et non à l'état moléculaire ; en d'autres termes, à l'état naissant. Dans leurs travaux sur le couple zinc, cuivre, Gladstone et Tribe sont aussi arrivés à la conclusion que l'hydrogène occlus et l'hydrogène naissant sont identiques.

Un autre point à considérer dans les réactions catalytiques, c'est la quantité de chaleur dégagée lors de l'occlusion. Elle peut être très considérable et, bien que ne pouvant être considérée comme une cause de catalyse, elle peut être un adjuvant de la réaction en amenant le mélange gazeux à la température voulue. La majorité de ces réactions, sinon toutes, sont fortement exothermiques et la chaleur de réaction maintient la température au degré voulu pour une transformation rapide.

Les réactions de la seconde catégorie s'expliquent par les réactions intermédiaires. Nous prendrons des cas concrets comme exemples :

La combinaison de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène en anhydride sulfurique par l'oxyde ferrique, peut être supposée effectuée en deux phases : réaction des gaz sur la substance catatytique avec formation de sulfate ferrique ; puis décomposition du sulfate ferrique en oxyde de fer et anhydride sulfurique. La production de l'acétone à partir de l'acide acétique est analogue : formation d'acétate de baryum à partir du carbonate et de l'acide, puis décomposition de cet acétate en acétone et carbonate.

Si nous étudions les agents de transport du chlore, nous voyons que, iode ou chlorures métalliques, ce sont des corps tels qu'il existe plusieurs composés chlorés, possédant même radical électro-positif que l'agent catalytique. On peut donc admettre que le chlorure supérieur effectue la chloruration en passant à l'état de chlorure inférieur et que celui-ci se transforme en chlorure supérieur par action directe du chlore. On peut appliquer la même remarque aux agents de transport d'oxygène étudiés par Meyer.

On pourrait peut-être diviser ce groupe en deux catégories :

a) Réactions dans lesquelles l'agent catalytique se combine avec tous les composés entrant en réaction, pour former une combinaison qui, dans les conditions expérimentales, se dédouble immédiatement.

b) Réactions dans lesquelles l'agent catalytique se combine avec un seul des corps entrant en réaction, pour former une combinaison susceptible de réagir avec les autres corps entrant en réaction.

Il peut sembler peu admissible qu'un composé se forme dans des conditions qui amènent sa décomposition immédiate. Ce n'est cependant pas impossible.

Nous connaissons un certain nombre d'exemples de combinaisons effectuées à une température définie et se dédoublant à une autre température. Dans d'autres cas, les températures de formation et de décomposition ou de dissociation sont très voisines. Je citerai le peroxyde de baryum et le nickel-carbonyle. On peut donc concevoir que les deux températures deviennent identiques. Le travail de Knietsch montre, en effet, que l'oxyde de fer provoque la combinaison de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène une température à laquelle l'anhydride sulfurique est déjà notablement dissocié.

Il est impossible de dire jusqu'à quel point on peut admettre comme valables ces théories. Ostwald estime que toutes sont sans valeur, en l'absence de données exactes, et que, avant d'admettre qu'il se produit des réactions intermédiaires, il faut prouver que leur vitesse est supérieure à celle de la réaction principale. Depuis la conférence d'Ostwald, Brode (*Ch. Zeit.*, 1901, 1116) a fait des mesures sur l'oxydation de l'hyposulfite en tétrathionate par l'eau oxygénée, en employant l'iode comme agent catalytique. En l'absence d'iode, la réaction est très lente, en sa présence elle est facile et Brode a montré que les deux réactions intermédiaires s'effectuent avec la même rapidité.

Bien que d'accord avec Ostwald sur la valeur et la nécessité de ces mesures, je ne puis admettre que, sans elles, ces théories ne soient que des mots. Les réactions intermédiaires sont la meilleure explication d'un grand nombre de catalyses ; elles indiquent un mode d'action possible et conduisent à prévoir de nouvelles réactions. Elles montrent par où il faut attaquer le sujet et quelles sont les mesures à effectuer pour condamner ou confirmer cette théorie. Il est impossible de dire si l'on a affaire à des réactions alternatives ou à une interréaction simultanée de toutes les substances en présence.

Il n'est cependant pas douteux que, dans la majorité des cas, l'agent catalytique ne prenne part aux modifications chimiques. En général, c'est une substance susceptible de réagir avec une ou plusieurs des substances à transformer et l'on a souvent pu isoler des combinaisons formées entre l'une d'elles

et l'agent catalytique. Comme exemple récent et intéressant, je citerai de nouveau la décomposition de l'ammoniaque par les métaux, décomposition étudiée par Beilby et Henderson. Jusqu'à la publication de cette étude, la décomposition de l'ammoniaque semblait être une simple dissociation se produisant plus ou moins facilement suivant la nature de la substance avec laquelle cette base était en contact. Nous savons maintenant que les choses ne se passent pas aussi simplement, que la décomposition ne se limite pas à la partie superficielle du métal, mais que l'ammoniaque pénètre, en quelque sorte, la masse de celui ci en altérant totalement ses propriétés physiques. Cette modification physique, les auteurs l'attribuent à une réaction chimique et ils ont montré qu'on opérant dans des conditions convenables de température et avec un grand excès d'ammoniaque, on peut isoler un azoture métallique. Un exemple analogue d'un métal qui provoque la décomposition de l'ammoniaque nous est fourni par le sodium. Lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz sur du sodiumamide (Titherley, *J. Chem. Soc.*, 1894, p. 504) chauffée au rouge, l'ammoniaque est décomposée en ses éléments, par suite de la décomposition et formation consécutives de l'amide. Ces exemples montrent que maintes réactions chimiques ne sont pas aussi simples qu'elles le paraissent et l'on trouve aujourd'hui des chimistes qui admettent, comme une loi générale, que l'équilibre final d'un système n'est pas atteint de la façon la plus directe qu'on puisse supposer. Les expériences de Traube, Engler, etc., ont montré que c'est le cas pour beaucoup de phénomènes d'oxydation.

Il est encore un fait bien établi, c'est qu'il est parfois nécessaire qu'il existe, dans un système, une trace d'une impureté, pour que la réaction entre les corps en présence s'effectue. L'eau joue très souvent ce rôle, soit en traces de vapeur, soit en grande quantité comme dissolvant, aussi peut-on la considérer comme un agent catalytique d'importance très générale.

M. Armstrong a étudié le rôle important joué par ces tierces substances. Partant du principe de Faraday : « l'affinité chimique et l'électricité sont une seule et même force ». M. Armstrong définit une action chimique (exothermique) une « électrolyse inversée ». Cette définition nécessite, dans un système en réaction, les conditions nécessaires pour obtenir un circuit voltaïque et la présence d'au moins trois substances. Il établit ainsi que ce sont « des complications et non des simplifications qui précèdent le plus souvent, sinon toujours, les modifications chimiques ; que les substances réagissantes forment d'abord des systèmes moléculaires complexes. Ceux-ci se détruisent et les éléments primitivement séparés se recombinent différemment, parce que leur sphère d'activité devient telle que cela soit possible » Il rend ainsi générale la catalyse et considère les systèmes formés comme des circuits voltaïques fermés. Growe considère aussi ces actions comme voltaïques, l'agent catalytique servant à fermer le circuit.

A ce point de vue, les réactions catalytiques ne se différencient plus des réactions chimiques ordinaires et ne demandent plus d'explication spéciale. D'après cette théorie, on considère les réactions comme se produisant par étapes. C'est, en somme, la même explication que pour l'électrolyse d'une solution de soude : la décomposition de l'eau, visible dans les produits finaux, n'est qu'une conséquence de la décomposition primaire de la soude.

Ceci me conduit à la fin de ce travail. Le sujet couvre un champ si vaste qu'il est plus difficile d'éliminer des exemples que d'en rechercher. J'en ai supprimé beaucoup qui n'avaient qu'un intérêt purement scientifique et sur lesquels on pourrait écrire un volume.

Je n'ai pas non plus étudié toutes les théories proposées. Je ne ferai que citer celles de Mendeleef, qui suppose des modifications des mouvements atomiques, à l'intérieur de la molécule, au contact de l'agent catalytique, et de Fitzgerald qui admet des actions électriques superficielles et de contact. La théorie des réactions intermédiaires que j'ai décrite, paraît être la plus usuelle et, si on l'étend dans le sens indiqué par Armstrong, la plus probable. La marche de la réaction est nettement électrolytique s'il existe un couple métallique. Dans d'autres cas, l'évidence de l'électrolyse est moins nette, mais il est probable que l'agent catalytique sert à compléter le circuit voltaïque. A ce sujet, je signalerai la proportionnalité entre la vitesse de la réaction et la quantité de la substance catalytique et le fait que, lorsque deux agents catalytiques agissent simultanément, leur action est souvent de beaucoup supérieure à la somme des actions de chacun d'eux pris isolément.

Je me suis limité le plus possible aux cas de catalyse qui ont un intérêt industriel. Il semble qu'il y a là un terrain fertile à étudier ; les recherches nouvelles qu'on y entreprend ne peuvent que nous amener à une connaissance plus complète des actions catalytiques et des réactions chimiques en général, ainsi qu'à de nouveaux exemples de catalyses. Et, en ces temps de progrès rapide, l'étude d'aujourd'hui est souvent le procédé pratique de demain.

L'ammoniaque aqueuse du commerce ; son action sur le fer, les impuretés qu'elle renferme et les méthodes servant à les déterminer.

Par **MM. J. D. Pennock et D. A. Morton**

Le grand développement qu'ont pris, ces dernières années, les installations de machines à glace, a notablement accru la fabrication de l'ammoniaque aqueuse.

Jadis, on transportait en bonbonne l'ammoniaque aqueuse à 26° B^é^ ou à 29,0 % AzH^3. Mais les transports par eau sont devenus si considérables, qu'on a dû renoncer à ce fragile matériel et choisir des récipients métalliques. Or, on sait que l'ammoniaque attaque fortement la plupart des métaux. Hodgkinson et Bellairs [1] ont montré que c'est en particulier le cas pour les métaux qui forment avec

(1) *Proc. Chem. Soc.* IX, 146.

les sels ammoniacaux des sels doubles. Le zinc, le nickel et le cobalt sont, après le cuivre, le plus rapidement attaqués.

Le plomb est plus lentement dissous, le fer pas du tout.

Lunge (1) dit que l'ammoniaque aqueuse transforme en oxyde ferrique le fer avec lequel elle est en contact.

L'opinion de ce savant est évidemment en faveur auprès des fabricants européens. C'est ainsi que dans une grande usine belge que nous avons visitée en 1896, l'absorbeur pour le gaz ammoniac était doublé de plomb et l'ammoniaque expédiée en bonbonnes.

Certains manufacturiers croient que l'ammoniaque obtenue par distillation du sulfate d'ammonium avec de la chaux n'attaque pas le fer, mais que l'ammoniaque brute l'attaque.

Nous avons entrepris diverses expériences pour étudier l'effet de l'ammoniaque sur le fer et examiner s'il était possible de substituer des absorbeurs en fer à ceux en plomb et des récipients de fer aux bonbonnes. Ces expériences ont été effectuées :

1° Avec une solution aqueuse pure d'ammoniaque obtenue en distillant, avec de la chaux chimiquement pure, du sulfate d'ammonium chimiquement pur ;

2° Avec de l'ammoniaque aqueuse du commerce préparée à partir du sulfate ;

3° Avec de l'ammoniaque contenant diverses impuretés, préparée par distillation de l'ammoniaque brute, sans passer par le sulfate.

Pour déterminer l'effet de ces différentes solutions ammoniacales sur le fer, on remplissait à peu près des flacons de 7 pouces de haut et de 1,5 p. de large de la solution à examiner et on y plaçait, durant 24 heures, un clou bien poli.

Les solutions ammoniacales employées ont été les suivantes :

1° Ammoniaque aqueuse à 28 $^0/_0$ AzH^3, chimiquement pure.

2° Ammoniaque extraite du sulfate, contenant 28,5 $^0/_0$ AzH^3, 0,046 gr. par litre d'acide carbonique, 2 grammes par litre de pyridine, ni chlore, ni acide sulfurique et des impuretés organiques équivalent à 10 centimètres cubes $K^2Cr^2O^7$ N/100 pour 100 centimètres cubes de solution.

3° Treize échantillons d'ammoniaque ordinaire, renfermant des impuretés organiques en quantité équivalente à 5 à 80 centimètres cubes $K^2Cr^2O^7$, de 0,1 à 2 grammes par litre d'acide carbonique, 0,0 à 0,1 gr. par litre de chlore, 0,1 à 5 grammes par litre de pyridine et 28,5 $^0/_0$ AzH^3.

Au bout de 24 heures de contact, on trouva que les morceaux de fer placés dans l'ammoniaque pure, l'ammoniaque de sulfate et huit des échantillons d'ammoniaque ordinaire n'avaient pas été attaqués ; le liquide était resté parfaitement limpide. Mais les cinq autres échantillons avaient nettement attaqué le fer ; le liquide renfermait en suspension de l'oxyde de fer très divisé qui ne se déposait pas. Les différences de composition des diverses sortes d'ammoniaque étant très faibles, on pensa que les clous attaqués n'avaient pas été complètement nettoyés et l'on répéta l'expérience sur les cinq échantillons. Au bout de 24 heures, on retrouva les clous parfaitement brillants et le liquide limpide. Le fer exempt de toute trace de rouille n'est donc pas attaqué par les solutions concentrées d'ammoniaque, même si ces solutions contiennent, par litre, 0,2 gr. CO^2 et 5 grammes de pyridine avec une forte proportion de matières organiques.

Mais, en fait, il est impossible d'obtenir absolument exempte de rouille la surface d'un absorbeur ou d'un récipient ; en pratique, en employant ce métal, l'ammoniaque se chargera d'une certaine quantité d'un précipité rouge d'oxyde de fer qui se dépose très difficilement.

D'autres expériences, effectuées sur des clous, à divers degrés d'oxydation avec les mêmes solutions ammoniacales, montrèrent que les clous tachés de rouille récente, provoquent immédiatement la coloration de l'ammoniaque. Par contre, les clous recouverts d'une épaisse couche de rouille ne sont absolument pas attaqués.

Il est donc nécessaire que les récipients de fer destinés à recevoir de l'ammoniaque soient recouverts d'une couche d'oxyde de fer. Cela n'est pas facile à obtenir. On pourrait employer à cet effet une solution bouillante de permanganate de potasse, mais c'est là un procédé coûteux. Heureusement l'expérience a montré que l'usage des récipients suffit à les recouvrir de cette couche protectrice et que, finalement, l'ammoniaque qu'ils renferment ne se colore plus. En langage technique, ils sont « culottés ».

Pour que le fer soit attaqué, il faut que ce métal soit en la présence simultanée d'oxygène, d'anhydride carbonique et d'eau.

Les réactions d'après lesquelles s'effectue cette attaque, sont exprimées par les équations :

$$Fe + 2\,H^2CO^3 = FeH^2(CO^3)^2 + 2\,H$$

$$H^2 + O = H^2O$$

$$2\,FeH^2(CO^3)^2 + O = Fe^2O^3 + 4\,CO^2 + 2\,H^2O.$$

Il suffit de traces d'anhydride carbonique et d'eau pour provoquer la formation continue de la rouille.

Dans la réaction que nous venons d'écrire, c'est l'acide carbonique libre qui attaque le fer. Dans les solutions ammoniacales, il ne peut y avoir d'acide carbonique libre ; l'air même qui est au-dessus de la solution ne renferme que du carbonate d'ammonium. Il semble impossible que le fer puisse chasser l'ammoniaque de son carbonate pour s'emparer de l'acide carbonique ; en d'autres termes, il n'y aurait que l'acide libre qui puisse rouiller le métal.

De nos expériences sur les solutions ammoniacales, nous déduisons les conclusions suivantes :

a) L'ammoniaque concentrée ne provoque pas la rouille du fer poli, mais elle prévient cette oxyda-

(1) *Coal-Tear and Ammonia*, p. 685.

tion, même en présence d'eau, d'oxygène et de carbonate d'ammonium. Cela indique que la présence d'acide carbonique *libre* est nécessaire pour que le fer se rouille.

b) Si le fer présente des taches de rouille récentes, il continue à s'oxyder pendant très longtemps dans les solutions ammoniacales concentrées. Dans ce cas, il est probable que le fer est recouvert d'une couche qui renferme une certaine quantité de carbonate ferreux acide, $FeH^2(CO^3)^2$. Ce sel, au contact du fer, fournit de l'acide carbonique et de l'eau et, dans ces conditions, même en présence d'ammoniaque concentrée, la rouille peut continuer indéfiniment, grâce à une trace d'acide carbonique.

c) Le fer rouillé de longue date ne change pas au contact de l'ammoniaque concentrée. C'est qu'il est recouvert d'une couche d'oxyde ferrique exempt de carbonate ferreux, de sorte qu'il n'existe pas de l'anhydride carbonique libre disponible pour favoriser le processus d'oxydation.

Les impuretés qu'on rencontre en plus ou moins forte proportion dans l'ammoniaque sont l'acide carbonique, les matières organiques goudronneuses, la pyridine et, rarement, l'hydrogène sulfuré.

Acide carbonique. — Les deux méthodes que nous avons trouvées les plus convenables pour doser les faibles quantités d'acide carbonique que renferme l'ammoniaque, sont la méthode par précipitation et la méthode par titration directe. La seconde est la meilleure, soit au point de vue de l'exactitude, soit au point de vue de la rapidité.

Méthode par précipitation. — On ajoute 5 centimètres cubes de soude normale (dont on a préalablement déterminé la teneur en acide carbonique) à 100 centimètres cubes d'ammoniaque et l'on fait bouillir jusqu'à ce que le volume de liquide soit réduit à 20 centimètres cubes environ. On ajoute alors, goutte à goutte, à la solution chaude, 5 centimètres cubes de solution de chlorure de baryum, en agitant constamment. On filtre immédiatement et rapidement en employant le vide, on lave le flacon et le précipité cinq fois en employant chaque fois 10 centimètres cubes d'eau, afin de chasser les dernières traces de soude. En lavant plus longtemps, on obtiendrait des résultats trop faibles, par suite de la dissolution d'une partie du carbonate de baryum. On jette le précipité avec le filtre dans un verre. On ajoute un excès d'acide sulfurique 1/5 N, on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique et l'on titre avec une solution de soude 1/5 N en employant la phénolphtaléine comme indicateur.

$$1 \text{ c. c. NaOH N/5} = 0{,}0044 \text{ gr. } CO^2$$

$$0{,}044 \,(\text{c. c. } H^2SO^4 \text{ N/5} - \text{c. c. NaOH N/5}) = \text{grammes } CO^2 \text{ par litre d'ammoniaque.}$$

Nous avons vérifié comme il suit l'exactitude de cette méthode :

1° 100 centimètres cubes d'ammoniaque additionnée de carbonate d'ammonium, furent neutralisés avec soin et l'acide carbonique déterminé de la façon usuelle par absorption et pesé.

On trouva ainsi 0,0313 gr. CO^2 dans 25 centimètres cubes d'ammoniaque.

La méthode par précipitation a donné : 1° 0,0315 ; et 2° 0,0317 gr. CO^2.

2° On a expérimenté par la même méthode sur des solutions renfermant une quantité connue de carbonate de soude. Les résultats ont été les suivants :

CO^2 ajouté grammes	CO^2 trouvé grammes	CO^2 ajouté grammes	CO^2 trouvé grammes
0,0042	0,0042	0,0084	0,0092
0,0042	0,0044	0,0084	0,0088
0,0084	0,0079	0,0168	0,0169
0,0084	0,0081		

3° Des analyses effectuées en double sur vingt échantillons d'ammoniaques ont concordé, dans chaque cas (à une exception près), à 0.001 gr. CO^2 par 100 centimètres cubes de solution.

Méthode de titration directe. — On ajoute 5 centimètres cubes de soude normale à 100 centimètres cubes de solution ammoniacale et on fait bouillir jusqu'à ce que le volume soit réduit à 20 centimètres cubes. A ce résidu, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau (neutre et exempte de CO^2), on refroidit à 10° et on neutralise exactement, en employant la phénolphtaléine. Pour cela, on emploie d'abord une solution normale d'acide sulfurique puis, lorsque l'on est près d'atteindre le point neutre, une solution décime normale, jusqu'à décoloration.

Il ne faut pas qu'il n'y ait jamais un excès d'acide sulfurique au cours de la neutralisation. A la solution ainsi neutralisée, on ajoute une quantité déterminée, ordinairement 10 centimètres cubes, d'acide sulfurique N/10, en fait bouillir pendant deux minutes pour chasser l'acide carbonique, on refroidit et on contre-titre avec de la soude décime-normale.

$$(\text{c. c. } H^2SO^4 \text{ N/10} - \text{c. c. NaOH N/10}) \times 0{,}044 = \text{gr. } CO^2 \text{ par litre d'ammoniaque.}$$

On doit naturellement déterminer la quantité d'acide carbonique que renferment les 5 centimètres cubes de soude employés au début.

Nous signalerons les points suivants en ce qui concerne cette méthode :

Lorsqu'on fait bouillir de l'ammoniaque avec de la soude, tout l'acide carbonique est retenu par cette dernière même si l'on poursuit l'opération presque jusqu'à siccité. Le but de cette ébullition est de chasser l'ammoniaque, de diminuer le volume de liquide et de transformer tout l'acide carbonique en carbonate de soude.

En ajoutant l'acide comme nous l'avons décrit, on pourrait libérer une partie d'acide carbonique si la solution était trop concentrée. L'addition des 50 centimètres cubes d'eau a pour but d'obvier à cet inconvénient.

Avant de neutraliser la solution, il faut la refroidir à 10°, autrement le virage de la phénolphtaléine n'est pas suffisamment net.

Le virage a lieu lorsque le carbonate de soude est transformé en bicarbonate :

$$2\,Na^2CO^3 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + NaHCO^3,$$

mais il ne faut pas qu'il y ait jamais, au cours de la neutralisation un excès d'acide sulfurique, car, alors, il se dégagerait de l'acide carbonique.

Le dernier stade de l'opération est la décomposition du bicarbonate, l'élimination de l'acide carbonique et la titration de l'excès d'acide sulfurique ajouté.

Les résultats obtenus par cette méthode ont été les suivants :

CO^2 ajouté	CO^2 trouvé
0,0042 grammes	0,0042 grammes
0,0084 »	0,0085 » ; 0,0087 » ; 0,0078 »
0,0084 »	0,0078 » ; 0,0080 » ; 0,0085 » ; 0,0080 »
0,0168 »	0,0166 » ; 0,0161 » ; 0,0164 »
0,0084 »	0,0088 » ; 0,0086 »

Les deux dernières mesures ont été faites de nuit, à la lumière de lampes à incandescence.

Un grand nombre de déterminations effectuées par cette méthode et comparées à celles effectuées par la méthode par précipitation ont complètement confirmé son exactitude.

Il résulte de ces expériences que la méthode par titration directe est la meilleure à tous les points de vue. Elle est exacte, simple et rapide.

On peut obtenir des résultats aussi exacts que par la méthode par précipitation et l'on a des manipulations moins compliquées à faire, on emploie moins de temps et on évite les erreurs qui peuvent résulter de la précipitation et du lavage du carbonate d'ammonium.

D'un autre côté, les sulfures, s'il y en a, doivent être éliminés avant d'opérer par titration, tandis que cela n'est pas nécessaire quand on fait l'analyse par précipitation.

Matières organiques. — Il est préférable de doser les matières organiques goudronneuses que renferme l'ammoniaque par oxydation avec le bichromate de potassium plutôt qu'avec le permanganate. Ce dernier n'oxyde qu'incomplètement à froid et il subit lui-même une décomposition à chaud. Le bichromate, au contraire, donne des résultats concordants, même lorsque l'on fait varier la durée de chauffe. Cette méthode a été proposée par M. Hazard et c'est la seule que nous ayons employée.

Le permanganate oxyde partiellement la pyridine, le bichromate pas du tout. Aussi faisons-nous à part la détermination de cette base.

On emploie des solutions 1/5 normales de sulfate ferreux mmoniacal, de permanganate et de bichromate de potassium.

On verse 10 centimètres cubes de l'ammoniaque à examiner dans une fiole d'Erlenmeyer de 300 centimètres cubes, on ajoute 20 centimètres cubes de bichromate N/5 et 50 centimètres cubes d'acide sulfurique à 30 %. On porte à l'ébullition et on fait bouillir pendant 20 minutes en ajoutant de temps en temps de l'eau distillée pour maintenir le volume au-dessus de 50 centimètres cubes. On refroidit alors à la température ordinaire, on ajoute un excès de sulfate ferreux N/5 et on contre-titre au permanganate N/5. La coloration rouge disparaît toujours au bout de quelques temps.

On additionne les quantités de bichromate et de permanganate employées et on en soustrait la quantité de sulfate ferreux. De ce nombre, il faut déduire la quantité de bichromate employée dans un essai à blanc.

Le point final est très net. Les résultats ne varient pas même si l'on laisse bouillir beaucoup plus de 20 minutes. Les résultats obtenus correspondent à toutes les matières colorées ou pouvant en fournir. La pyridine seule et peut-être quelques substances organiques très stables ne sont pas attaquées. Un échantillon d'ammoniaque additionné de pyridine pure a donné exactement les mêmes résultats après et avant cette addition.

Pirydine. — La pyridine est très gênante lorsqu'on emploie l'ammoniaque dans les machines à glace. Il faut réduire sa teneur à un minimum.

Pour déceler des traces de pyridine dans l'ammoniaque commerciale, Ost recommande de neutraliser presque complètement le liquide, jusqu'à ce que l'on perçoive l'odeur de la pyridine. On distille alors le liquide, on reçoit le distillat dans de l'acide chlorhydrique, évapore et extrait à l'alcool absolu. La solution alcoolique renferme un peu de chlorure d'ammonium ; on la chasse en faisant bouillir l'alcool, et ajoutant ensuite du chlorure de platine. On évapore le filtrat et on ajoute de l'alcool ; le chloroplatinate de pyridine cristallise alors en prismes ramifiés rouge-orange solubles dans l'eau bouillante et très peu dans l'eau froide.

Mais ce n'est là qu'une méthode d'analyse qualitative. Par contre, le procédé suivant donne de très bons résultats.

On neutralise à peu près 100 centimètres cubes d'ammoniaque par de l'acide sulfurique dilué (1 : 5), en refroidissant le liquide pour que la pyridine ne s'évapore pas.

On refroidit ensuite à 20° et on neutralise exactement en employant le méthylorange comme indicateur.

On verse le liquide neutre dans un ballon à distiller convenable et l'on distille jusqu'à ce qu'il ai passé 70 centimètres cubes qu'on recueille dans un petit récipient renfermant 30 centimètres cubes d'eau.

A moins que l'ammoniaque ne renferme un excès anormal de pyridine (plus de 2,5 gr. par litre), toute la pyridine a passé dans les 100 centimètres cubes que renferme le récipient. La quantité d'ammoniaque distillée est généralement égale à deux centimètres cubes de solution normale.

On refroidit le récipient à 10°, on ajoute de la phénolphtaléine puis, au moyen d'une burette, une solution de chlorure mercurique jusqu'à disparition de la coloration rouge ; à ce moment on en rajoute encore quatre gouttes pour être assuré d'avoir complètement éliminé l'ammoniaque, d'après l'équation :

$$HgCl^2 + 2\,AzH^3 = AzH^2HgCl + AzH^4Cl.$$

La pyridine ne colorant pas la phénolphtaléine, la disparition de la coloration rouge à lieu dès que toute l'ammoniaque libre s'est combinée.

On filtre et on titre avec de l'acide sulfurique normal en employant le méthylorange comme indicateur :

$$\text{c. c. } H^2SO^4.\ \text{Norm.} = 0{,}079 \text{ gr. pyridine.}$$

Les résultats obtenus par cette méthode ont été les suivants :

Pyridine par litre	1,16 gr.	2,16 gr.	4,16 gr.	2,2 gr.	1,16 gr.
» » trouvé	1,11 »	2,00 »	4,11 »	2,3 »	1,15 »

De l'eau additionnée de pyridine et traitée par la même méthode a donné :

Pyridine par litre	1,9 grammes
» » trouvé	1,9 »

Il est très commode, dans la fabrication de l'ammoniaque, de connaître, sans analyse, le °/₀ AzH³ d'une solution d'après son degré Baumé.

Nous avons déterminé la teneur en AzH^3 de trois échantillons de concentration différentes et nous avons mesuré leur degré Baumé à des températures variant entre 10° et 30°. Les résultats obtenus ont servi à dresser des courbes représentatives dont nous avons extrait le tableau suivant :

Teneur en AzH^3 de l'ammoniaque aqueuse entre 14° Bé et 27° Bé, de 10° a 30° C.

Bé	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° C.	18° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	26° C.	27° C.	28° C.	29° C.	30° C.
24,0	26,2	26,0	25,8	25,7	25,5	25,3	25,1	24,9	24,8	24,6	24,4	24,3	24,1	23,9	23,7	23,6	23,4	23,3	23,1	22,9	22,8
24,1	26,4	26,2	26,0	25,8	25,7	25,5	25,3	25,1	25,0	24,8	24,6	24,5	24,3	24,1	23,9	23,8	23,6	23,4	23,2	23,1	23,0
24,2	26,6	26,4	26,2	26,0	25,8	25,7	25,5	25,3	25,2	25,0	24,8	24,7	24,5	24,3	24,1	24,0	23,8	23,6	23,5	23,3	23,2
24,3	26,8	26,6	26,4	26,2	26,0	25,9	25,7	25,5	25,4	25,2	25,0	24,9	24,7	24,5	24,3	24,2	24,0	23,8	23,6	23,5	23,3
24,4	27,0	26,8	26,6	26,4	26,2	26,1	25,9	25,7	25,5	25,4	25,2	25,1	24,9	24,7	24,5	24,4	24,2	24,0	23,8	23,6	23,5
24,5	27,2	27,0	26,8	26,6	26,4	26,3	26,1	25,9	25,7	23,6	25,4	25,3	25,1	24,9	24,7	24,6	24,4	24,2	24,0	23,8	23,7
24,6	27,4	27,2	27,0	26,8	26,6	26,5	26,3	26,1	25,9	25,7	25,6	25,5	25,3	25,1	24,9	24,7	24,6	24,4	24,2	24,0	23,9
24,7	27,6	27,4	27,2	27,0	26,8	26,7	26,5	26,3	26,1	25,9	25,8	25,6	25,5	25,3	25,1	24,9	24,7	24,6	24,4	24,2	24,0
24,8	27 8	27,6	27,4	27,2	27,0	26,9	26,7	26,5	26,3	26,1	26,0	25,8	25,6	25,5	25,3	25,1	24,9	24,7	24,6	24,4	24,2
24,9	28,0	27,8	27,6	27,4	27,2	27,1	26,9	26,7	26,5	26,3	26,2	26,0	25,8	25,6	25,5	25,3	25,1	24,9	24,7	24,6	24,4
25,0	28,2	28,0	27,8	27,6	27,4	27,3	27,1	26,9	26,7	26,5	26,4	26,2	26,0	25,8	25,6	25,5	25,3	25,1	24,9	24,7	24,6
25,1	28,4	28,2	28,0	27,8	27,6	27,5	27,3	27,1	26,9	26,7	26,6	26,4	26,2	26 0	25,8	25,6	25,5	25,3	25,1	24,9	24,7
25,2	28,6	28,4	28,2	28,0	27,8	27,7	27,5	27,3	27,1	26,9	26,7	26,6	26,4	26,2	26,0	25,8	25,6	25,5	25,3	25,1	24,9
25,3	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,9	27,7	27,5	27,3	27,1	26,9	26,7	26,6	26,4	26,2	26,0	25,8	25,6	25,5	25,3	25,1
25,4	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,9	27,7	27,5	27,3	27,1	26,9	26 7	26,6	26,4	26,2	26,0	25,8	25,6	25,5	25,3
25,5	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,9	27,7	27,5	27,3	27,1	26,9	26,7	26,6	26,4	26,2	26,0	25,8	25,6	25,5
25,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,9	27,7	27,5	27,3	27,1	26,9	26,7	26,6	26,4	26,2	26,0	25,8	25,7
25,7	29,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,8	27,6	27,5	27,3	27,1	26,9	26,7	26,6	26,4	26,2	26,0	25,8
25,8	29,8	29,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,8	27,6	27,4	27,2	27,1	29,9	26,7	26,6	26,4	26,2	26,0
25,9	30,0	29,8	29,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,8	27,6	27,4	27,2	27,1	26,9	26,7	26,6	26,4	26,2
26,0	30,2	30,0	29,8	29,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,8	27,6	27,4	27,2	27,1	26,9	26,7	26,5	26,3
26,1	30,4	30,2	30,0	29,8	29,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,8	27,6	27,4	27,2	27,1	26,9	26,7	26,5
26,2	30,6	30,4	30,2	30,0	29,8	29,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,8	27,6	27,4	27,2	27,1	26,9	26,7
26,3	30,8	30,6	30,4	30,2	30,0	29,8	29,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,8	27,6	27,4	27,2	27,1	26,9
26,4	31,0	30,8	30,6	30,4	30,2	30,0	29,8	29,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,8	27,6	27,4	27,2	27,0
26,5	31,2	31,0	30,8	30,6	30,4	30,2	30,0	29,8	29,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,8	27,6	27,4	27,2
26,6	31,4	31,2	31,0	30,8	30,6	30,4	30,2	30,0	29,8	29,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,8	27,6	27,4
26,7	31,6	31,4	31,2	31,0	30,8	30,6	30,4	30,2	30,0	29,8	29,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,8	27,6
26,8	31,8	31,6	31,4	31,2	31,0	30,8	30,6	30,4	30,2	30,0	29,8	29,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,8
26,9	32,0	31,8	31,6	31,4	31,2	31,0	30,8	30,6	30,4	30,2	30,0	29,8	29,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0
27,0	32,2	32,0	31,8	31,6	31,4	31,2	31,0	30,8	30,6	30,4	30,2	30,0	29,8	29,6	29,4	29,2	29,0	28,8	28,6	28,4	28,2

Lorsqu'on expédie, en récipients fermés, l'ammoniaque dans les pays chauds, il faut tenir compte de la forte variation de tension de vapeur des solutions concentrées avec la température. Aussi avons nous mesuré les tensions développées à diverses températures par de l'ammoniaque à 28,5 °/₀.

L'appareil employé était un récipient en fer relié à un manomètre à mercure. L'espace libre au-dessus du liquide était, proportionnellement au volume de celui-ci, le même que dans les récipients ordinairement employés pour le transport.

Tout l'appareil était placé dans un récipient plein d'eau dont on élevait la température. L'accroissement était de 1° en 6 minutes. Le thermomètre était placé dans le bain d'eau.

Température	Pouces de mercure	Température	Pouces de mercure	Température	Pouces de mercure
23°	4 1/2	32°	16	41°	25 1/2
24°	6 1/2	33°	17 1/2	42°	26 3/4
25°	7 1/2	34°	18 1/4	43°	27 3/4
26°	8 1/4	35°	19	44°	28 3/4
27°	9 1/4	36°	20 1/2	45°	29 3/4
28°	10 1/4	37°	21 3/4	46°	30 3/4
29°	11 1/4	38°	22 3/4	47°	31 3/4
30°	12 1/2	39°	23 3/4	48°	32 3/4
31°	13 3/4	40°	24 3/4	49°	33 3/4

Sur la fabrication de l'alumine.

Par **M. K. J. Bayer.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, t. XIV, p. 1234.)

Depuis que mon procédé de fabrication de l'alumine (D. R. P. N° 43977 du 17, VII, 1887 et brevet d'addition n° 65604) est entré dans le domaine de la grande industrie, je n'ai pas jugé à propos de publier quoi que ce soit sur ce sujet. Les fabriques qui ont admis mon procédé l'utilisent généralement sur une grande échelle et en sont satisfaites. Néanmoins, quelques publications récentes me font une obligation de sortir de la réserve que je m'étais imposée.

M. F. Haber a publié, dans le N° 9 (26 février 1901) de la *Zeitschrift für angewandte Chemie*, un extrait d'un article paru dans le journal anglais « *Commerce* ». Grosso modo, cet extrait correspond bien aux faits. J'ajouterai seulement que ce n'est pas seulement en Russie et en Angleterre, mais aussi en France et en Amérique, que mon procédé d'extraction de l'alumine de la bauxite est exploité sur une grande échelle. Je l'utilise aussi dans ma fabrique de Rietzdorf (Styrie) en proportions plus modestes.

Une fabrique du sud de l'Allemagne a racheté mes brevets, mais on m'a tenu à l'écart pour tout ce qui concernait l'installation et la marche de l'usine. Elle n'était donc pas en état de donner des résultats aussi bons que les autres usines fabriquant d'après mon procédé.

Dans le N° du 20 août 1901 de la *Zeitschrift für angewandte Chemie* il a paru un article de M. J. Bronn, intitulé : « La fabrication de l'alumine et du sulfate d'alumine ». Cet article pourrait faire mal préjuger de mon procédé. La description que l'auteur donne de ma méthode se réduit à peu près à celle indiquée par M. Haber.

Je ferai seulement observer qu'il suffit, pour dissoudre la bauxite dans les autoclaves, d'une pression de 3-4 atmosphères. L'élévation de température produite est, en somme, plus importante que la pression même.

M. Bronn ajoute : « Il reste à savoir si les usines en question opèrent toujours de la même façon… » A ceci je puis répondre que non seulement la British Aluminium C° Limited, mais encore toutes les autres fabriques établies pour utiliser mon procédé l'ont conservé tel quel. On n'a pas encore trouvé une méthode meilleure.

M. Bronn signale des difficultés dans la construction d'appareils convenables, suffisamment résistants, à cause du danger d'explosion des autoclaves, remarque que personne n'a faite avant lui. Ce serait un bien mauvais témoignage pour l'industrie allemande, si elle n'était pas en état de surmonter les quelques difficultés qui proviennent de cette pression, alors qu'il ne se produit ni réaction accessoire ni perturbation d'aucune sorte.

Le cas d'une explosion d'autoclave à Gardanne (en février 1898 et non au printemps 1899), signalé par M. Bronn n'est pas exact. D'après mes informations c'est une chaudière tubulaire Babcox et Wilcox qui a fait explosion, sans causer, du reste, de grands dommages. En tous cas cela n'avait absolument rien à faire avec des appareils utilisés dans mon procédé, le fait m'est expressément signalé.

On n'a rien changé aux appareils depuis leur installation et ils travaillent toujours de la même façon. Le danger pour les ouvriers n'est pas plus considérable que dans la grande industrie chimique en général.

M. Bronn, sans indiquer de rendement, dit qu'il est satisfaisant, je puis affirmer qu'il est presque égal au rendement théorique.

Composition du cyanure de potassium commercial.

Par **M. Russell W. Moore.**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, mars 1902.)

La demande considérable du cyanure de potassium et son importance croissante au point de vue de l'importation aux Etats-Unis ont été reconnus dans la Loi sur les tarifs de 1895, généralement désignée sous le nom de Loi de Dingley, dans un paragraphe spécial (paragraphe 66) qui établit un droit de 12 1/2 % *ad valorem*, c'est-à-dire la moitié du droit ordinaire de 25 % sur les sels chimiques.

Une fois la loi adoptée, la question a été soulevée de savoir si les mélanges de cyanures de potassium et de sodium seraient considérés comme cyanure de potassium par rapport aux tarifs, ou plutôt comme un sel chimique soumis comme tel à un droit plus élevé. Cette question a été portée devant le Conseil des Experts Généraux qui juge des appels formés en matière de douane, à propos de quatre échantillons de composition suivante :

	Cyanure de potassium	Cyanure de sodium		Cyanure de potassium	Cyanure de sodium
	%	%		%	%
1.	73,25	14,24	3.	76,65	18,00
2.	70,58	22,36	4.	75,86	18,28

Le Conseil des Experts Généraux (Treasury Decision, N° 22521, Experts Généraux 4998, 1er octobre 1900) a rendu une décision en faveur du droit le moins élevé, en se basant sur ce que le cyanure de potassium renferme souvent des impuretés et particulièrement, un mélange de composés de sodium et aussi sur la raison légale que la désignation ou dénomination commerciale d'un produit, lorsque la loi a été adoptée, détermine sa classification au point de vue des tarifs, sans considération de sa désignation chimique, des éléments qui peuvent entrer dans sa constitution ou de l'usage qui peut en être fait. Tandis que les experts en douanes examinaient cette question, on a analysé un grand nombre d'échantillons de cyanure importé pour déterminer la proportion de cyanure de sodium qu'ils renfermaient et les résultats ont été jugés suffisamment intéressants pour être exposés devant la Section de New-York, Société des Industries Chimiques (*Society of Chemical Industry*) :

Dans la liste ci-jointe, les différentes marques de cyanure sont indiquées par des chiffres :

I

	Cyanure de potassium	Cyanure de sodium		Cyanure de potassium	Cyanure de sodium
	%	%		%	%
1.	59,21	27,46	8	76,03	18,74
2.	62,33	26,02	9	74,33	18,50
3.	61,67	26,40	10	78,75	15,94
4.	75,86	18,28	11	65,98	23,72
5.	74,87	19,03	Maximum	78,75	27,46
6.	73,84	20,64	Minimum	59,21	15,94
7.	72,73	18,82	Moyenne	70,51	21,23

II

	Cyanure de potassium	Cyanure de sodium		Cyanure de potassium	Cyanure de sodium
	%	%		%	%
1	80,61	13,77	12	76,81	18,62
2	75,08	20,09	13	74,33	18,95
3	76,72	18,60	14	75,54	18,07
4	76,65	18,00	15	87,68	9,84
5	75,46	20,43	16	79,20	16,81
6	70,58	22,36	17	76,26	17,09
7	76,03	18,32	18	79,06	15,73
8	77,02	18,55	Maximum	87,68	22,36
9	78,74	16,38	Minimum	70,58	9,84
10	81,81	13,36	Moyenne	77,77	17,07
11	82,30	12,30			

III

	Cyanure de potassium	Cyanure de sodium		Cyanure de potassium	Cyanure de sodium
	°/o	°/o		°/o	°/o
1.	59,17	25,13	7.	68,14	21,84
2.	54,56	29,07	8.	63,98	24,97
3.	58,06	30,81	9.	49,84	36,85
4.	56,07	29,66	Maximum	68,14	36,85
5.	56,07	29,66	Minimum.	49,84	21,84
6.	56,70	28,05	Moyenne	58,07	28,45

IV

	Cyanure de potassium	Cyanure de sodium
	°/o	°/o
1.	73,45	14,24
2.	64,40	24,69
3.	56,52	36,71

V

	Cyanure de potassium	Cyanure de sodium
	°/o	°/o
1.	55,69	29,61
2.	55,69	29,61
3.	67,45	20,48

VI

	Cyanure de potassium	Cyanure de sodium
	°/o	°/o
1	71,85	19,23
2	75,21	18,85
VII.	29,50	52,29
VIII	63,56	19,04
IX	47,74	34,90
X	45,25	10,02
XI	78,43	11,70
XII.	76,03	19,26
XIII	76,03	19,26
XIV	30,28	54,49
XV.	51,40	35,56
XVI	71,47	18,00
XVII	22 lots dont aucun ne contenait de cyanure de sodium	
XVIII.	2 lots ne contenant ni l'un ni l'autre de cyanure de sodium	

Les analyses suivantes sont simplement décrites comme analyses de cyanures.

	Cyanure de potassium	Cyanure de sodium
	°/o	°/o
1	64,34	26,57
2	29,95	K^2S, 4,29 ; NaCl, 68,76
3	Néant	Seul
4	Néant	75,88
5	57,51	28,74

On verra tout de suite par les chiffres ci-dessus que la composition du cyanure de potassium varie beaucoup, quoiqu'il n'y ait pas lieu de supposer que la présence du cyanure de sodium diminue en rien la valeur du sel.

ÉLECTROCHIMIE

L'électrolyse des chlorures alcalins au moyen d'anodes de charbon.

Par **M. L. Sproesser.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, **1901**, p. 971.)

(*Suite et fin*) (1)

II. — Sur le processus de la destruction des charbons

Pour pouvoir comprendre complètement l'électrolyse des chlorures alcalins avec anodes de charbon, il n'est pas suffisant de montrer la variété de résistance des charbons. Il faut étudier de plus près les phénomènes destructifs. Il faut répondre aux questions suivantes : 1) Pourquoi l'oxygène produit dans l'électrolyse n'a-t-il pas toujours le même pouvoir oxydant sur les charbons et pourquoi la résistance des charbons lors de l'oxydation électrolytique est-elle en rapport avec leur résistance au cours de l'électrolyse des chlorures alcalins ? D'où vient que, dans l'électrolyse des chlorures alcalins, il se dégage, aux anodes de charbon, beaucoup plus d'oxygène qu'aux anodes de platine.

1. — *Sur l'oxydation électrolytique des charbons.*

Comme nous ne sommes pas fondés à admettre l'existence d'ions carbone, nous ne pouvons pas donner de bonne explication du mode d'oxydation du carbone à l'anode (2). On pourrait peut-être admettre que le carbone agit comme dépolarisant, c'est-à-dire que l'oxygène, sous forme d'acide carbonique, se décharge plus facilement au contact du charbon qu'au contact du platine. En réalité, on ne peut parler de cela. Il s'ensuivrait que plus le potentiel anodique est élevé, moins la proportion de gaz carbonique est forte et que c'est aux potentiels anodiques faibles que la transformation de l'oxygène en acide carbonique est la plus forte. Or, c'est le contraire qui a lieu en réalité. Plus l'anode est fortement polarisée, plus est grande la proportion de l'oxygène dégagé qui oxyde le carbone. La combustion du charbon n'est donc pas plus facile mais plus difficile que la séparation de l'oxygène d'une solution neutre.

Il n'en subsiste pas moins que le charbon est attaqué par les divers électrolytes et cela soit par oxydation, soit par désagrégation mécanique.

L'oxydation électrolytique du carbone a été étudiée par plusieurs savants.

Debray et Pêchard (3) ont montré que, dans l'acide sulfurique, cette oxydation est si forte que l'oxygène libéré ne forme pas la 20e partie de l'hydrogène.

Bartoli et Papasogli qui ont étudié les produits d'oxydations du charbon y ont rencontré un composé spécial. Il se dissout dans l'eau avec une coloration noire, il est soluble dans les alcalis et en est précipité par les acides. Il s'oxyde à l'air en donnant des acides carboniques du benzène. Ces auteurs ont aussi obtenu directement ces acides en opérant en solution alcaline.

Cœhn (4), en électrolysant l'acide sulfurique avec des anodes de charbon, a trouvé dans les gaz anodiques 70 % CO^2, 30 % CO et 1 % O. La cathode se recouvrait d'un enduit noir que Cœhn estima être un hydrate de carbone ou du carbone avec de l'eau de cristallisation. Cet enduit est plus ou moins foncé suivant que l'acide est plus ou moins concentré.

Je reviendrai plus loin sur les expériences que Zellner a faites avec divers électrolytes.

Notre intention était d'étudier aussi dans des électrolytes fournissant de l'oxygène, les charbons qui avaient servi à l'électrolyse des chlorures, en suivant, là encore, la marche du phénomène par l'analyse des gaz formés.

Comme électrolytes, on décida d'employer l'acide sulfurique et la soude caustique, les phénomènes de décharge des ions étant peu compliqués dans ces solutions.

Avant de décrire ces expériences, nous étudierons un peu la nature du carbone dans les charbons pour anodes, cette nature étant en corrélation avec leur résistance.

a) *Sur la nature du carbone dans les charbons pour anodes.* — Des trois modifications principales du carbone, diamant, graphite et carbone amorphe, la plus nettement caractérisée et la plus facile à séparer des autres est le diamant. Les deux autres modifications sont plus difficiles à distinguer et cette distinction était même illusoire tant qu'on n'admettait, comme caractéristique pour le graphite, que la propriété de laisser une trace noire sur le papier.

Cette réaction distingue nettement le graphite et la graphitite, modification trouvée par Luzi, du carbone amorphe. Celui-ci, traité par l'acide nitrique et le chlorate de potasse ne fournit pas d'oxyde graphitique mais seulement des composés brunâtres et de l'acide carbonique. Ces produits bruns, solubles dans l'eau en présence d'un alcali sont les mêmes corps que ceux trouvés par Bartoli et Papasogli lors de l'oxydation électrolytique des anodes en charbon.

On sait, en outre, que la résistance des charbons à l'oxydation est d'autant plus grande que la température à laquelle ils ont pris naissance est plus élevée ; mais en chauffant, même au rouge blanc le charbon amorphe, on ne le transforme pas en graphite. Cette transformation ne se produit qu'à la température de l'arc électrique ; elle est favorisée par la présence de chlore, de bore, de soufre et, d'après Borchers et Acheson, de certains oxydes.

Tant que les charbons pour anode n'ont pas été traités au four électrique, nous avons donc exclusivement affaire à du carbone amorphe. C'est le cas pour les charbons que nous avons employés, nous

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, janvier 1903, p. 29. — (2) Haber. — *Techn. Elektroch.*, p. 178.
(3) *C. R.*, **105**, 27. — (4) *Zeits. f. Elek.* II, 542, 616, III, 424.

avons du reste vérifié ce fait par quelques expériences. On pouvait, dès lors, s'attendre à ce que ces produits présentassent une résistance variable à l'oxydation, suivant la température à laquelle ils avaient été préparés.

b) *Anodes de charbon et électrolyse de l'acide sulfurique.* — L'étude des charbons employés comme anode pour l'électrolyse de l'acide sulfurique a été faite suivant le même mode expérimental que l'électrolyse sans diaphragme des chlorures alcalins. L'intensité du courant était de 2 ampères, les dimensions des anodes 4,5 × 7 centimètres et la densité anodique 0,032 amp./c. c. L'électrolyte (250 centimètres cubes) renfermait 250 grammes H^2SO^4 par litre. On n'a pas employé de voltamètre à cuivre.

Les gaz formés au cours de l'électrolyse étaient CO^2, O et H^2 ; on n'a pas trouvé d'oxyde de carbone. Il est souvent arrivé que la quantité d'hydrogène formée était inférieure à celle produite, en même temps, dans le voltamètre à gaz tonnant en circuit.

Il faut donc qu'il y ait eu réduction à la cathode d'une partie des composés organiques formés.

En général, au bout d'une demi-heure d'électrolyse, la solution commençait à se troubler et à devenir noirâtre à l'anode, soit du fait des combinaisons organiques produites, soit du fait du charbon désagrégé. Au bout d'une heure ou deux, le liquide était noir et opaque. Si l'on continue l'électrolyse plus longtemps, l'attaque des charbons devient très énergique et le fond du récipient se couvre d'une couche épaisse de particules charbonneuses. Les cathodes s'enduisent d'un revêtement noir et charbonneux, qui, en couche mince, paraît brun et donne de belles couleurs d'interférences. Ce phénomène avait déjà été observé par Cœhn.

Essai N° 34.

Anode N. K. I. Température 20 23°. Tension 2,7 à 2,9 volts. Réduction 0 à 3,1 %.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Dégagement de CO^2 %	Autres modes d'attaque du charbon %	Oxydation totale du charbon %
1/4	6,3	34,6	59,1	93,7
1/2	5,2	40,1	54,1	94,8
3/4	5,8	43,6	50,6	94,2
1	5,2	42,2	52,6	94,8
1 1/4	6,8	44,2	49,0	93,2
16 1/2	7,9	41,4	51,0	92,1
17	7,6	40,4	49,0	92,4

Essai N° 35.

Anode N. K. I. Température 50°. Tension 2,3 à 2,8 volts. Réduction 0,3 à 2,6 %.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Dégagement de CO^2 %	Autres modes d'attaque du charbon %	Oxydation totale du charbon %
1/4	4,7	30,3	65,0	95,3
3/4	6,8	46,3	46,9	93,2
1	5,2	45,3	49,5	94,8
1 1/4	6,1	47,2	46,7	93,9
1 1/2	6,6	50,7	42,7	93,4
2	4,8	47,2	48,0	95,2

Essai N° 36.

Anode N. K. III. Température 20-22°. Tension 2,7 à 2,8 volts. Réduction 0 à 1,9 %.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Dégagement de CO^2 %	Autres modes d'attaque du charbon %	Oxydation totale du charbon %
1/4	7,1	32,1	60,8	92,9
1/2	6,3	39,1	54,4	93,0
1 1/4	6,5	44,2	49,3	93,5
2 1/2	7,7	43,9	48,4	92,3

Essai N° 37.

Anode K. K. II. Température 16-25°, Tension 2,9 à 3,2 volts. Réduction 0 à 2,7 %.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Dégagement de CO^2 %	Autres modes d'attaque du charbon %	Oxydation totale du charbon %
1	13,2	39,8	46,7	86,5
5 1/2	13,0	46,8	40,2	87,0
5 3/4	13,0	48,7	38,3	87,0
20 1/2	14,6	43,8	41,6	85,4
21	15,6	45,5	38,9	84,4
22	15,2	45,0	39,8	84,8

Essai N° 38.

Anode K. K. III. Température 15-18°. Tension 2,8, à 3,0 volts. Réduction nulle.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Dégagement de CO^2 %	Autres modes d'attaque du charbon %	Oxydation totale du charbon %
1/4	4,5	34,5	61,0	95,5
1/2	5,0	39,3	55,7	95,0
1	5,0	41,6	54,4	95,0
1 h. 55′	4,9	43,2	51,9	95,1

Essai N° 39.

Anode K. K. IV. Température 15-19°. Tension 2,6 à 2,7 volts.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Dégagement de CO^2 %	Autres modes d'attaque du charbon %	Oxydation totale du charbon %
1/2	3,0	37,2	59,8	97,0
1	3,9	43,6	52,5	96,1
1 1/2	4,8	46,9	48,3	95,2
1 h. 55′	3,3	47,9	48,8	96,7

Essai N° 40

Anode K. K. V. Température 18-20°. Tension 3,1 à 3,2 volts.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Dégagement de CO^2 %	Autres modes d'attaque du charbon %	Oxydation totale du charbon %
1/4	11,7	32,1	56,2	88,3
1/2	9,4	45,3	45,3	90,6
1	8,4	46,5	45,1	91,6
1 1/2	7,5	47,9	44,6	92,5
1 h. 55′	8,7	47,7	43,6	91,3

Essai N° 41.

Anode K. K. VI. Température 15-23°. Tension 2,8 à 3,2 volts.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Dégagement de CO^2 %	Autres modes d'attaque du charbon %	Oxydation totale du charbon %
1/2	5,6	42,2	52,2	94,4
1	5,7	46,6	47,7	94,3
3 1/2	5,8	48,1	46,1	94,2
5	5,2	51,6	43,2	94,8
6	7,1	48,7	44,2	93,9
7	6,5	48,7	44,8	93,5
22	6,2	52,1	41,7	93,8
23	4,8	54,0	41,2	95,2

Essai N° 42.

Anode K. K. II. Température 87-98°. Tension 2,0 à 2,2 volts. Electrolyte : Volumes égaux d'eau et d'acide sulfurique concentré.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Dégagement de CO^2 %	Autres modes d'attaque du charbon %	Oxydation totale du charbon %
1/4	4,8	22,6	72,6	95,2
3/4	2,6	40,9	56,5	97,4
1	1,9	47,5	50,6	98,1
1 1/2	2,3	51,4	46,3	97,7
3 3/4	2,5	55,2	42,3	97,5

Essai N° 43.

Anode N. K. II. Température 19-36°. Tension 6,2 à 5,7 volts. Electrolyte : Solution à 358 grammes par litre de Na^2HPO^4 cristallisé.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O °/₀	Dégagement de CO^2 °/₀	Autres modes d'attaque du charbon °/₀	Oxydation totale du charbon °/₀
1	8,8	32,1	59,1	91,2
2	9,3	43,7	47,0	90,7
3	10,1	42,5	47,4	89,9
4	8,8	42,5	48,7	91,2

L'oxydation des anodes de charbon est, sans exception, très intense dans l'acide sulfurique.

Pour le seul charbon K. K. II, elle est inférieure aux 90 °/₀ de l'oxygène formé, sinon elle est supérieure à ce chiffre. On ne peut constater de grande différence entre les divers charbons. On augmente un peu cette oxydation en élevant la température à 50°, mais une nouvelle élévation de température est sans effet sensible (voir essais nos 35 et 42). L'acide carbonique forme environ la moitié des produits d'oxydation, un peu moins au début

Les résultats sont les mêmes avec le phosphate de soude et avec l'acide sulfurique.

Le charbon K. K. VI qui contenait un peu de fer métallique, a toujours donné un faible excès d'hydrogène, provenant évidemment de l'action de l'acide sur le métal. Dans l'essai 42 on a aussi obtenu un résidu gazeux supérieur au volume d'hydrogène formé dans le voltamètre. Mélangé à de l'air et soumis à une étincelle électrique, ce résidu fournit un peu d'acide carbonique Il s'était donc formé quelque hydrocarbure, probablement par réaction de l'acide sulfurique sur les produits d'oxydation. La quantité en était trop faible pour qu'on pût en déterminer la nature.

c) *Anodes de charbon et électrolyse de la soude.* — Le dispositif expérimental reste le même. L'électrolyte renfermait 180 grammes NaOH par litre. Les gaz étaient formés d'oxygène et d'hydrogène. Ils renfermaient aussi souvent des traces de gaz carbonique. On n'a pas pu constater la présence de l'oxyde de carbone en quantité sensible. Il s'est également produit une réduction cathodique.

Essai N° 44.

Anode N. K. I. Température 16-22°. Tension 3,2 à 2,8 volts. Réduction 1,3 à 3,3 °/₀.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O °/₀	Oxydation du charbon °/₀	Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O °/₀	Oxydation du charbon °/₀
1/4	44,0	56,0	6	49 7	50,3
1/2	43,3	56,7	20	51,3	48,7
2	45,6	54,4	21	49,0	51,0
4	48,0	52,0			

Essai N° 45.

Anode N. K. III. Température 18-22°. Tension 3,2 à 3,4 volts. Réduction 0 à 2,3 °/₀.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O °/₀	Oxydation du charbon °/₀	Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O °/₀	Oxydation du charbon °/₀
1/2	60,1	39,7	21	50,5	49,5
2	57,0	43,0	21 1/4	49,2	50,8
4	59,5	40,5	22	50,0	50,0
5 1/2	58,3	41,7			

Essai N° 46.

Anode K. K. II. Température 16-20°. Tension 2,9 à 2,7 volts. Réduction 0 à 1,6 °/₀.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O °/₀	Oxydation du charbon °/₀	Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O °/₀	Oxydation du charbon °/₀
1/2	90.7	9,3	21 1/2	87,5	12,5
2 1/2	88,6	11,4	22	84,7	15,3
5 1/2	87,2	12,8	24	86,3	13,7
6	86,1	13,9			

Essai N° 47.

Anode K. K. II. Température 19-18°. Tension 2,7 à 3,0 volts. Réduction 0 à 3,1 %.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Oxydation du charbon %	Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Oxydation du charbon %
1/2	59,2	40,8	24 1/4	66,1	33,9
2	56,2	43,6	44 3/4	51,0	49,0
5 1/2	58,0	42,0	45	49,0	51,0
24	64,9	35,1			

Essai N° 48.

Anode K. K. III. Température 17-19°. Tension 2,9 à 3,0 volts. Réduction 0,2 à 1,1 %.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Oxydation du charbon %	Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Oxydation du charbon %
1/4	39,9	60,1	2	33,4	66,6
1/2	37,4	62,6	2 3/4	35,3	64,7
1	31,4	68,6			

Essai N° 49.

Anode K. K. IV. Température 15-23°. Tension 3,2 à 3,0 volts. Réduction 0,3 à 0,8 %.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Oxydation du charbon %	Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Oxydation du charbon %
1/2	21,2	78,8	2	22,9	77,1
1	20,1	79,9	2 h. 55'	25,6	74,4

Essai N° 50.

Anode K. K. V. Température 14-21°. Tension 3,2 volts. Réduction 0,5 à 1,5 %.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Oxydation du charbon %	Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Dégagement de O %	Oxydation du charbon %
1/4	41,7	58,3	2	31,2	68,3
1/2	36,3	63,7	2 3/4	31,0	69,0
1	33,1	66,9			

Essai N° 51.

Anode K. K. VI. Réduction 0 à 1,8 %.

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Température	Tension en volts	Dégagement de O %	Oxydation du charbon %
1/2	17	3,1	59,0	41,0
1	18,5	3,0	59,5	40,5
1 1/2	20	3,0	38,1	41,9
2	**56**	**2,4**	**6,6**	**93,4**
2 1/4	**56,5**	**2,4**	**3,2**	**96,8**
2 3/4	16	3,0	60,5	39,5
3	14	3,0	60,8	39,2

Dans l'électrolyse des solutions alcalines, déjà après peu de temps, il entre en solution, à partir de l'anode, des combinaisons colorées en brun rouge. Le liquide se colore de plus en plus et devient rapi-

ment noir et opaque. La désagrégation est beaucoup plus faible qu'avec l'acide sulfurique. Par contre, l'enduit noir des cathodes est plus abondant et apparaît déjà au bout de 2 ou 3 heures, ce qui n'est pas le cas avec l'acide sulfurique.

L'attaque chimique est loin d'être aussi forte que dans l'électrolyse de l'acide sulfurique. Les divers charbons présentent des différences notables au point de vue de leur résistance chimique.

Comme en solution acide, le charbon K. K. II est beaucoup plus résistant que les autres.

Néanmoins un autre échantillon de ce même charbon s'est comporté à peu près comme les autres (voir 46 et 47). Il n'existe pas de parallélisme entre la résistance des divers charbons employés comme anodes dans l'électrolyse des chlorures alcalins et leur résistance comme anodes dans l'électrolyse de l'acide sulfurique ou de la soude. Pour quelques charbons les conditions sont même inversées.

L'élévation de la température favorise beaucoup l'oxydation (Essai 51).

Pour quelques-unes des expériences qui précèdent, on avait préalablement pesé les charbons. Après essai, on les lava et les repesa pour déterminer la perte de poids qu'ils avaient subie.

Dans l'essai N° 47, le charbon K. K. II a perdu 20,2 gr. en 45 heures.

Dans l'essai N° 44, le charbon N. K. I a perdu 3,2 gr. en 22 heures.

Les pertes de poids dans l'acide sulfurique (200 grammes au litre), calculées pour 100 ampères heure sont consignées dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Désignation des charbons	N. K. I	K. K. III	K. K. IV	K. K. V	K. K. VI
Perte de poids en grammes par 100 ampères-heures	54	233	51	88	35

La comparaison des tableaux X et XI est intéressante. La perte de poids qui est la somme des actions chimique et mécanique est beaucoup plus forte avec l'acide sulfurique qu'avec les chlorures. Elle reste beaucoup plus forte si l'on fait le décompte des actions chimiques. Mais, dans les deux cas, les conditions de l'attaque chimique et de la désagrégation mécanique présentent les mêmes nuances. Comme l'attaque chimique est, en solution sulfurique, à peu près la même pour tous les charbons, tandis qu'elle est très variable pour les chlorures alcalins, il se peut que deux charbons qui perdent le même poids en solution sulfurique ne se détruisent pas également dans une solution de chlorure. De la perte de poids des charbons dans l'acide sulfurique dilué, essai préconisé pour déterminer la qualité des anodes, on ne peut donc conclure qu'une chose, c'est que la désagrégation mécanique est différente. Mais la destruction réelle de ces charbons dans l'électrolyse des chlorures est fonction de l'oxydation qu'ils subissent dans la solution de chlorure et l'expérience en solution sulfurique ne donne aucun renseignement sur ce point. Notons, en particulier, qu'avec les chlorures, pour à peu près la même attaque chimique des charbons K. K. III, K. K IV et K. K. V, c'est le charbon K. K. IV, caractérisé par sa grande dureté, qui présente l'attaque mécanique la plus faible et qui, par conséquent, aura la plus longue durée.

Comme dans les solutions de chlorure, la perte de poids en solution alcaline est, dans presque tous les essais, bien inférieure à celle qu'on observe en solution sulfurique. C'est ainsi que le charbon N. K. I a perdu, en solution sulfurique 20,7 gr. en 19 h. 1/4, en solution alcaline 3,2 gr. en 22 heures.

On doit probablement chercher l'explication de cette différence d'oxydation en solutions alcalines et en solutions acides, dans le fait que le potentiel de décharge de l'oxygène est plus bas dans les premières que dans les secondes.

Nous répondrons donc aux questions qne nous nous sommes posées en tête de ce chapitre : 1. La facilité avec laquelle l'oxygène électrolytique attaque le carbone est fonction : *a*) de la résistance spécifique du carbone ; *b*) de la vitesse de la réaction, vitesse qui augmente quand la température s'élève ; *c*) du potentiel de l'oxygène. 2. Il n'y a aucun rapport direct entre l'oxydabilité des charbons durant l'électrolyse des solutions de chlorure et leur oxydabilité durant l'électrolyse des solutions sulfurique ou sodique.

d) *Sur les produits d'oxydation du charbon.* — Comme nous l'avons dit plusieurs fois, lors de l'oxydation électrolytique du carbone, il se forme des produits volatils et non volatils.

Le seul composé volatil à considérer est l'acide carbonique, Dans l'électrolyse de l'acide sulfurique, c'est à cet état que passe environ la moitié du carbone oxydé ; il s'en produit encore plus dans l'électrolyse des chlorures. Il se forme également beaucoup d'acide carbonique lors de l'électrolyse de la soude, on peut s'en convaincre en acidulant la solution après expérience.

Les composés non volatifs sont, en général, des corps très compliqués [1], en particulier les produits bruns, analogues à l'humus qui se forment aussi dans l'oxydation chimique du charbon.

Ces corps, comme les colloïdes, présentent la propriété de migrer avec le courant et de se précipiter sur la cathode. Ils sont partiellement solubles dans l'eau, surtout dans l'eau alcaline. Nous ne pouvons dire s'ils sont liquéfiés, comme beaucoup de colloïdes, par les alcalis ou si, présentant des propriétés acides, ils forment des sels solubles. La solubilité dans les acides, en particulier dans les acides concentrés, est faible ; il en est de même dans les dissolutions salines.

Ce sont ces propriétés qui expliquent les colorations diverses qui prennent les électrolytes quand on emploie des anodes de charbon. Les solutions alcalines présentent rapidement une coloration brune,

(1) Cf. Vogel. — *Zeits. f. Elek.*, II, 581.

les solutions salines concentrées se colorent à peine, les diluées plus facilement, c'est le cas, en particulier, dans l'électrolyse avec diaphragme, des solutions anodiques épuisées.

e) *Critique des expériences de Zellner.* — Mes résultats diffèrent sur plusieurs points de ceux obtenus par Zellner. Cet expérimentateur a opéré surtout sur l'acide sulfurique et a tiré de ses essais des conclusions sur l'électrolyse des chlorures. Mais Zellner n'a pas suffisamment pesé les raisons pour lesquelles les charbons ne se comportent pas de la même façon dans ces deux sortes d'électrolytes.

On peut expliquer, par divers phénomènes électrochimiques, le fait que la perte totale de charbon de l'anode varie dans les diverses conditions de l'électrolyse de l'acide sulfurique, alors que l'oxydation chimique demeure constante. C'est ainsi que Cœhn a observé que la désagrégation mécanique est presque nulle dans l'électrolyse à 90° d'une solution à 50 volumes $^0/_0$ H^2SO^4. J'ai observé le même phénomène (essai 42) dans les mêmes conditions et cependant tout l'oxygène formé était utilisé à la combustion du carbone.

Si l'oxydation est, dans des conditions variées, la même et la perte totale en charbon différente, il faut que ce soit la désagrégation mécanique qui varie. D'après mes expériences, on ne peut expliquer ce fait uniquement par l'action disruptive des gaz formés à l'intérieur de l'anode ; d'une façon générale, la destruction mécanique devrait, si c'était le cas, être plus intense à chaud qu'à froid, la pression des gaz étant plus forte.

C'est ainsi qu'on peut expliquer l'observation de Zellner que la destruction des charbons est à peu près proportionnelle à la densité du courant. Dans ces expériences, Zellner employait de l'acide sulfurique à 5 $^0/_0$, qui est beaucoup moins conducteur, à la température ordinaire, que les acides plus concentrés. Plus la densité de courant était forte, plus l'acide devait se concentrer à l'intérieur du charbon car, pour les hautes densités de courant, la diffusion est peu effective en raison de la rapidité des autres actions.

2. — *Influence de la porosité sur le dégagement d'oxygène à l'anode.*

Nous avons montré que ce n'est pas la résistance variable à l'oxydation qui est la cause des façons différentes dont se comportent les charbons dans l'électrolyse des solutions de chlorures. Il restait à savoir si l'on ne pouvait attribuer les différences qu'ils présentent entre eux et avec le platine à leur porosité.

Zellner et Winteler ont déjà avancé qu'il existe un certain rapport entre la qualité des charbons et leur porosité et qu'en général, une porosité faible est avantageuse. Mes essais confirment cette manière de voir en ce sens que les charbons naturels, moins poreux, ont mieux résisté dans l'électrolyse des chlorures. Il n'est, cependant, pas possible de caractériser les charbons par ce caractère, car cette règle présenterait de fortes exceptions. Le tableau XII montre les rendements obtenus avec quelques charbons, l'attaque qu'ils ont subie (essais 25 à 29) et la porosité qu'ils présentent.

TABLEAU XII

Désignation des charbons	N. K. III	N. K. I	K. K. V	K. K. IV	K. K. III
Porosité en $^0/_0$ du volume total	11	13	21	22	28
Rendement du courant en $^0/_0$	61	52	56	46	44
Attaque en $^0/_0$	13	24	27	37	41

a) *Explication du fort dégagement d'oxygène aux charbons et de la faible concentration en hypochlorite. Influence de la température, de la concentration en chlorure et de la densité du courant.* — Comme nous l'avons déjà fait remarquer, par suite de leur porosité, les charbons emprisonnent des particules de l'électrolyte et celles-ci, à l'intérieur du charbon, continuent à prendre part à l'électrolyse. Supposons que l'électrolyte soit une solution de chlorure de sodium ou de potassium. Au début, si la solution est suffisamment concentrée, les seuls ions qui se déchargeront seront les ions $\overline{Cl}$. Dès que, à l'intérieur du charbon, le liquide est saturé de chlore, ce gaz doit se dégager du charbon. Dans l'électrolyse avec diaphragme, il passera à l'état gazeux ; dans l'électrolyse sans diaphragme, il réagira avec les hydroxyles venant de la cathode. Mais pour chaque $\overline{Cl}$ déchargé, il ne revient pas, par migration, un ion chlore, de sorte qu'il se produit continuellement un appauvrissement en ions $\overline{Cl}$ autour de l'anode. La diffusion, le mélange des liquides par le dégagement gazeux peuvent compenser cet appauvrissement lorsqu'on emploie le platine et aussi, pour les charbons, à leur surface. Mais à l'intérieur des charbons, les ions $\overline{Cl}$ n'arrivent pas aussi rapidement par diffusion et l'appauvrissement doit naturellement être plus considérable. Donc, tandis que pendant l'électrolyse de l'acide sulfurique l'électrolyte se concentre à l'intérieur des charbons, c'est, au contraire, un appauvrissement constant qui se manifeste dans l'électrolyse des chlorures.

La conséquence en est que l'électrolyse avec anodes de charbon des solutions concentrées de chlorures doit présenter les phénomènes que l'on n'observe qu'avec les solutions diluées lorsqu'on emploie des anodes en platine. Avant tout, c'est un dégagement prématuré d'oxygène, les ions $\overline{OH}$ de l'eau prenant part d'emblée aux phénomènes de décharge. En fait, nous avons observé à froid, avec les charbons, un dégagement d'oxygène beaucoup supérieur, au début, à celui que donne le platine. Il semble,

ensuite, que le dégagement d'oxygène devient plus abondant pour le platine, mais il faudrait tenir compte de l'oxygène qui a servi à oxyder le carbone.

A la décharge considérable des ions $\overline{OH}$, correspond forcément une concentration faible en hypochlorite. Pour chaque hydroxyle déchargé, on produit un ion $\overset{+}{H}$ et l'on favorise ainsi, au voisinage de l'anode, la transformation de l'hypochlorite en chlorate.

En considérant l'électrolyse des chlorures à ce point de vue, on conçoit pourquoi il y a un rapport entre la qualité d'un charbon et sa porosité. Moins le charbon est poreux, moins il est pénétré par l'électrolyte et plus les phénomènes de l'électrolyse doivent être analogues à ceux qu'on observe avec le platine. Plus le charbon est poreux, plus il absorbe de liquide et plus les phénomènes résultant de l'appauvrissement de la solution se font sentir sur une grande échelle ; les charbons sont plus attaqués et le rendement diminue. Mais on comprend aussi pourquoi des charbons de même porosité peuvent se comporter différemment. C'est que la structure des pores est variable ; elles peuvent être séparées les unes des autres ou réunies, comme un enchevêtrement de galeries à travers le charbon. Or, l'électrolyte ne peut pénétrer le charbon que si ses pores s'ouvrent à l'extérieur. Ce n'est donc pas seulement le degré, mais encore la nature de la porosité qui est importante. Et c'est peut être l'avantage principal des charbons de cornue, que non seulement le volume de leurs pores est faible, mais qu'elles sont disposées de la façon la plus propice. En outre, si le charbon renferme des cendres qui se puissent dissoudre, ce fait tendra à augmenter la porosité.

L'influence de la température est due à ce que, lorsque la température s'élève, il se décharge encore plus d'ions $\overline{OH}$, par suite du très fort coefficient de température que présente la dissociation de l'eau.

La concentration en chlorures a cette importance que, lorsqu'elle diminue, les phénomènes d'appauvrissement deviennent plus sensibles, le dégagement d'oxygène et l'attaque des charbons augmente, le rendement en oxygène actif diminue Les expériences Nos 7 à 15 montrent que c'est bien le cas.

En ce qui concerne l'action de la densité du courant, on peut s'attendre à ce que de fortes densités soient avantageuses. On diminue ainsi la décharge des ions $\overline{OH}$ et la concentration rapide en ions $\overset{+}{H}$ cesse de se produire. Cela se produit soit du fait que la reconcentration en hydroxyle par migration est plus faible, soit que les hydroxyles ne se forment plus suffisamment vite à partir de l'eau non dissociée. En outre, les phénomènes de décharge se font alors plutôt à la surface des charbons qu'à leur intérieur. Par contre, la concentration en hypochlorite augmentant, elle donne lieu à un plus fort dégagement d'oxygène et à une attaque plus forte des charbons. Ce phénomène peut ainsi compenser le précédent (Essais 12 à 15).

b) *Preuve de ce qui précède par électrolyse de l'acide chlorhydrique.* — L'électrolyse avec anodes de charbon de l'acide chlorhydrique est un moyen excellent de démontrer expérimentalement la réalité de notre manière de voir, c'est-à-dire du fait que la cause des propriétés des charbons dans l'électrolyse des chlorures réside dans l'appauvrissement des solutions à l'intérieur de l'anode.

Si notre hypothèse était exacte, à concentration égale il devait se dégager, aux anodes de charbon, plus d'oxygène (O et CO^2) qu'aux anodes de platine. Ce dégagement devait être plus intense avec un charbon poreux qu'avec un charbon compact.

Comme expériences comparatives, j'ai utilisé les recherches de Haber et Grinberg (1) sur l'électrolyse de l'acide chlorhydrique avec anodes de platine.

Bunsen et Roscoe (2) avaient déjà étudié la composition des gaz formés lors de l'électrolyse de l'acide chlorhydrique concentré, dans leurs recherches photométriques sur le mélange tonnant de chlore et d'hydrogène. Ils ont montré que le mélange gazeux obtenu avec de l'acide à 23-30 °/₀ (3) est un mélange de chlore et d'hydrogène dans le rapport exact 1 : 1.

Ce rapport a été déterminé avec une précision qui n'est possible que pour bien peu de méthodes analytiques. On obtient cette composition des gaz avec les charbons comme avec le platine.

Essai N° 53.

Anode N. K. 1. Volume de la solution cathodique avant l'expérience, 800 centimètres cubes. La solution est 2,69 N en HCl. Volume de la solution anodique avant l'expérience, 400 cent. cubes. La solution est 2,69 N en HCl.

Durée de l'expérience, 11 h. 3/4. Intensité du courant 3 ampères. $D_a = 0{,}03$ amp./cm².

Temps depuis le début (en heures)	Température de la solution cathodique	Tension (volts)	Le gaz anodique renferme		La solution anodique est $a \times N$ en HCl $a =$
			CO^2 °/₀	O °/₀	
2	18°	2,65	0,7	0,0	—
4	19°	2,67	0,4	0,0	—
6 1/2	18°	2,90	1,0	0,9	1,03
8	20°	3,00	2,1	2,2	0,75
9	21°	3,08	4,1	4,2	0,56
10	21°	3,20	7,6	7,7	0,44
11	22°	3,34	12,3	12,0	0,37
11 1/2	22°	3,36	15,0	14,5	0,35

(1) Haber.— *Techn. elecktrochemie*, 1898, p. 418.— (2) *Pogg. ann.* V. aussi *Ostwalds Klassiker*, **34** et **38**.
(3) *Loc. cit.*, p. **34**, p. 41.

Volume de la solution cathodique à la fin de l'essai, 790 centimètres cubes. Elle est 2,26 N en HCl.
Volume de la solution anodique à la fin de l'essai, 345 centimètres cubes. Elle est 0,35 N en HCl.
La solution anodique renferme 0,301 gr. d'oxygène actif. Il ne s'est pas formé d'acide perchlorique.

Essai N° 54.

Anode K. K. II. Volume de la solution cathodique avant l'expérience, 800 centimètres cubes. Elle est 3,13 N en HCl.
Volume de la solution anodique avant l'expérience, 400 centimètres cubes. Elle est 6,25 N en HCl.
Durée de l'expérience, 31 h. 3/4. Intensité du courant, 3 ampères. D_a = 0,03 amp./cm².

Temps depuis le début (en heures)	Température de la solution cathodique	Tension (volts)	Le gaz anodique renferme		La solution anodique est $a \times$ N en HCl $a =$
			CO^2 °/₀	O °/₀	
1	18°	2,2	1,5	0,1	—
1 1/2	18°	2,2	0,9	0,0	—
3 1/2	15°	2,27	0,2	0,0	—
8	18°	2,28	0,4	0,1	—
22	15°	3,1	2,0	0,2	1,11
23	17°	3,17	4,1	0,9	1,00
24	19°	3,2	8,9	1,6	0,83
25	21°	3,2	12,5	1,4	0,73
26	22°	3,27	16,6	1,9	0,60
28	22°	3,52	30,6	4,9	0,47
29	23°	3,62	37,0	5,2	0,48
30	23°	3,70	42,0	4,9	0,48
31 1/2	24°	3,82	47,2	5,8	0,48

Volume de la solution cathodique à la fin de l'expérience, 780 cent. cubes ; elle est 2,53 N en HCl.
Volume de la solution anodique à la fin de l'expérience, 265 cent. cubes ; elle est 0,48 N en HCl.
La solution anodique renferme 0,116 gr. d'oxygène actif. Il ne s'est pas formé d'acide perchlorique.

Essai N° 55.

Anode, charbon très poreux. Volume de la solution cathodique avant l'expérience, 800 centimètres cubes ; elle est 3,41 N en HCl
Volume de la solution anodique avant l'expérience, 400 centimètres cubes ; elle est 3,41 N en HCl.
Durée de l'expérience, 10 h. 1/4. Intensité du courant, 3 ampères. D_a = 0,03 amp./cm².

Temps depuis le début (en heures)	Température de la solution cathodique	Tension (volts)	Le gaz anodique renferme		La solution anodique est $a \times$ N en HCl $a =$
			CO^2 °/₀	O °/₀	
1 1/2	22°	3,1	2,4	0,0	—
2	22°	—	2,4	0,0	—
3	23°	—	2,3	0,0	—
4 1/2	23°	—	2,7	0,0	—
5	25°	—	3,0	0,0	2,31
6 1/2	28°	—	5,4	0,0	2,00
8	28°	—	8,1	0,2	1,73
9	29°	—	9,8	0,3	1,52
10	29°	4,7	11,0	0,3	1,31

Des expériences de Bunsen et Roscoe, il résulte que l'électrolyse de l'acide chlorhydrique concentré ne produit la décharge à l'anode que d'ions $\overline{Cl}$ et que, dans ce cas, les charbons ne sont absolument pas attaqués. S'ils l'étaient, en effet, le rapport des quantités d'hydrogène et de chlore dégagées varieraient aussitôt.

Nous avons évité les inconvénients qu'il y a à manipuler le mélange explosif de chlore et d'hydrogène en employant un diaphragme et nous avons opéré comme dans les expériences précédentes. Les charbons N. K. I. et K. K. II ont été pris comme types, l'un de charbon dense, l'autre de charbon poreux ; en outre, j'ai employé un autre charbon encore, mis à ma disposition par M. Œttel ; ce charbon était excessivement poreux, perforé de cavités plus ou moins grandes.

On n'a pas employé de voltamètre à cuivre. Pour doser l'acide chlorhydrique, on prélevait, aussitôt après avoir pris un échantillon de 100 centimètres cubes du gaz anodique, 2 centimètres cubes du liquide du compartiment de l'anode. On diluait avec un peu d'eau et on faisait passer un violent courant d'air dans le liquide pendant 10 minutes, pour chasser le chlore. On titrait ensuite avec de la potasse normale, en employant, comme indicateur, le méthylorange.

Si nous faisons abstraction de la faible quantité d'oxygène qui a donné de l'acide chlorique et de celle, plus considérable, qui est liée aux produits d'oxydation non volatils du charbon, nous déduirons la fraction minimum du travail du courant qui a été utilisée au dégagement d'oxygène en comparant la somme des volumes (oxygène + acide carbonique) au volume de chlore. Dans l'essai 54, par exemple,

nous avons, au bout de 25 heures, 12,5 + 1,4 = 19,3 cc. ($O + CO^2$) et 86,1 cc. de Cl. La fraction cherchée est donc $\frac{2 \times 13,9}{86,1 + 2 \times 13,9} = 24\ ^0/_0$.

En calculant ainsi nos résultats, on voit que nos prévisions sont absolument réalisées. Les différences entre le platine et les charbons et entre les divers charbons sont absolument nettes. L'oxygène commence à se dégager à une concentration en acide qui, avec les charbons, est beaucoup plus élevée qu'avec le platine. Ce dégagement augmente rapidement à mesure que la concentration diminue et d'autant plus rapidement que le charbon est plus poreux.

L'essai 55 est particulièrement intéressant à cet égard. Le gaz anodique, lorsque la solution est 2,0 normale en acide, renferme déjà 5 $^0/_0$ d'acide carbonique. A ces concentrations, lorsqu'on emploie une anode de platine, on ne peut constater que des traces d'oxygène. De plus, bien qu'à la fin de l'expérience la concentration du liquide reste constante, le dégagement d'oxygène continue à augmenter, preuve évidente qu'à l'intérieur du charbon, la concentration du liquide se modifie encore. En même temps que le dégagement d'oxygène devient plus abondant, la tension aux bornes du bain s'élève. Le fait que la concentration anodique devient constante provient du faible dégagement de chlore et de la diffusion de la solution cathodique beaucoup plus concentrée.

Il est à noter que le charbon K. K. II. plus résistant que le charbon N. K. I. dans la soude et dans l'acide sulfurique, donne, dans l'acide chlorhydrique, un gaz renfermant, proportionnellement à la teneur en acide carbonique, moins d'oxygène que le charbon N. K. I.

Si les ions $\overline{OH}$ de l'eau prennent une aussi grande part aux phénomènes de décharge dans l'électrolyse avec anodes de charbon de l'acide chlorhydrique, cette action doit être encore plus intense dans l'électrolyse des chlorures où, par suite de la faible concentration des ions $\overset{+}{H}$, la concentration des hydroxyles est plus élevée.

c) *Formation d'acide chlorhydrique dans l'électrolyse. avec anodes de charbon, des chlorures.* — Du fait que, l'électrolyse des chlorures produit la décharge des ions hydroxyle à plus haute concentration lorsqu'on emploie des anodes en charbon au lieu d'anodes en platine, il résulte qu'avec les premières, il se forme aussi plus tôt de l'acide chlorhydrique. En effet, les ions $\overset{+}{H}$ migrant de l'anode vers la cathode rencontrent les ions $\overline{Cl}$ migrant en sens inverse.

Les travaux d'Adolph (1) ont montré l'importance que présente, pour le procédé dit de la cloche (Glockenverfahren), cette différence de formation d'acide chlorhydrique suivant l'anode employée.

On conçoit que ce mode de formation d'acide chlorhydrique — tant différent de celui auquel pourrait donner lieu la chloruration des charbons — puisse aussi avoir lieu dans l'électrolyse avec diaphragme. Elle n'a lieu, cependant, que dans une mesure telle que les phénomènes, tels qu'on les observe aux anodes de platine soient modifiés mais non absolument changés. Cela résulte aussi bien des travaux de Foerster et Jorre que des miens propres.

La raison en est que, dans nos conditions expérimentales, la proportion d'hydroxyle migrant vers l'anode est supérieure à la proportion d'hydroxyle déchargée et donnant des ions $\overset{+}{H}$. Il se forme alors, avec le chlore en excès, les diverses combinaisons oxygénées de cet élément. Les phénomènes qu'on observe avec les anodes de platine sont seulement modifiés en ce sens que la proportion des composés oxygènes du chlore est moindre. Ils sont partiellement détruits par l'acide chlorhydrique formé en oxydant ce dernier. Foerster et Jorre ont déjà fait cette remarque. Ils ont admis que l'acide hypochloreux produit dans le compartiment anodique est réduit en acide chlorhydrique par le charbon ; à son tour, l'acide chlorhydrique ainsi formé met en liberté de l'acide hypochloreux. Je croirai plutôt que le carbone est oxydé lors de la décharge des ions $\overline{OH}$ et que c'est l'acide chlorhydrique ainsi formé qui réagit sur les hypochlorites pour donner de l'acide hypochloreux. Il se peut aussi que la première explication soit vraie si — et cela dépend de la nature du charbon — l'acide chlorhydrique provenant des hydroxyles était en quantité inférieure à l'acide hypochloreux. Au point de vue du résultat, le mode de formation est, du reste, indifférent.

Il était intéressant de connaître sur ce point, l'influence du charbon à haute température, cette question ayant une grande importance technique. Pour éviter que les combinaisons oxygénées du chlore donnassent lieu à un dégagement d'oxygène ou d'acide carbonique, on neutralisait de temps à autre le liquide cathodique, réduisant ainsi notablement le passage des hydroxyles à l'anode. On pouvait aussi, de cette façon, opérer plus facilement à chaud sans craindre que les diaphragmes fussent attaqués par l'alcali. Les ions $\overline{OH}$ ne pénétrant plus dans le compartiment anodique on pouvait s'attendre à ce que le liquide qu'il renfermait devint acide. Ce mode de faire permettait aussi d'étudier l'influence des charbons sur la décharge des ions $\overline{OH}$ à haute température et aussi l'influence de la densité du courant sur ces phénomènes.

Le dispositif expérimental est le même que celui adopté précédemment. On neutralisait la solution cathodique toutes les heures, aux fortes densités de courant toutes les demi-heures.

---

(1) *Zeits. für Elek.*, VII, 581.

Ces expériences montrèrent toutes que, dans ces conditions, il se dégage de l'acide carbonique qui ne peut provenir que de l'oxygène de l'eau. Pour une densité anodique de 0,03 amp./cm², le charbon N. K. I. donne relativement peu d'acide carbonique, le charbon K. K. M. beaucoup plus, le dégagement est très intense pour le charbon K. K. II. (voir essai 56).

Essai N° 56.

Examen comparatif des charbons N. K. I. et K. K. II.
Température, 78° à 80°. La tension aux bornes n'a pas été mesurée exactement.
Intensité du courant, 3 ampères D_a = 0,03. Durée de l'expérience, 9 h. 1/4.
Solution cathodique avant l'expérience, 800 cent. cubes d'une solution à 3,58 mol.-gr. NaCl par litre.
Solution anodique avant l'expérience, 400 cent. cubes d'une solution à 3,58 mol.-gr. NaCl par litre.

Temps (heures)	CO^2 % dans le gaz anodique		Temps (heures)	CO^2 % dans le gaz anodique	
	N. K. I	K. K. II		N. K. I	K. K. II
1	3,0	12,3	5	1,6	8,1
2	2,0	9,9	7	1,6	8,8
3 1/2	1,7	8,2	9	1,9	9,5

Les gaz anodiques ne renferment pas d'oxygène.
Solution anodique N. K. I. à la fin de l'expérience, 325 centimètres cubes, 0,046 N en HCl.
Solution anodique K. K. II. à la fin de l'expérience, 315 centimètres cubes, 0,317 N en HCl.
Les solutions ne renferment ni hypochlorite ni chlorate.

Essai N° 57.

Anode N. K. I. Durée de l'expérience, 4 h. 1/4.
La solution cathodique occupe un volume de 800 cent. c., elle renferme 3,58 mol.-gr. NaCl par litre.
La solution anodique occupe un volume de 400 cent. c., elle renferme 3,58 mol.-gr. NaCl par litre.

Temps (heures)	Température	Intensité du courant	Tension	CO^2 % dans le gaz anodique
1/2	82°	3,0	4,8	2,2
1	80°	3,0	4,3	1,9
2 1/4	81°	1,0	2,8	3,2
3	85°	6,0	5,7	1,2
3 1/4	85°	6,0	6,4	1,3
4	80°	3,0	4,7	1,5

Pas d'oxygène dans le gaz anodique.
On faisait varier l'intensité dès que la prise de gaz, relative à l'intensité précédente, avait été faite.

Essai N° 58.

Anode K. K. VI. Conditions expérimentales de l'essai précédent. Durée : 6 h. 1/2.

Temps (heures)	Température	Intensité du courant	Tension	CO^2 % dans le gaz anodique
1	84°	3,0	4,0	5,3
2	76°	3,0	4,2	3,4
3	85°	3,0	3,9	4,3
3 1/2	84°	3,0	4,3	4,4
4 3/4	80°	1,1	3,2	8,4
5 1/4	80°	1,1	3,3	8,6
6 1/4	80°	6,0	6,2	3,2

La solution anodique occupe 350 centimètres cubes. 1 centimètre cube = 30,1 cc. $AgAzO^3$ N/10 et 1 centimètre cube = 1,33 cc. KOH N/10.

Essai N° 59.

Anode K. K. II. Durée : 9 h. 3/4. Les solutions anodiques et cathodiques sont 2N en NaCl.

Temps (heures)	Température	Intensité du courant	Tension	CO^2 % dans le gaz anodique
1	20°	3,0	—	4,2 (0,0)
1 1/2	23°	3,0	—	4,8 (0,0)
2 3/4	83°	3,0	—	35,9 (0,9)
3 1/4	81°	3,0	—	27,2 (0,5)
3 1/2	—	3,0	—	24,7 (0,5)
4	79°	3,0	—	21,7 (0,5)
4 1/2	83°	3,0	—	25,2 (0,5)
5 1/2	82°	1,0	—	74,2 (1,8)
6	83°	1,0	—	74,4 (1,6)
7	84°	6,0	—	13,5 (0,0)
7 1/4	81°	6,0	—	12,4 (0,1)
8 1/2	18°	3,0	—	2,8 (0,0)
9 1/2	19°	3,0	—	4,5 (0,2)

Les valeurs entre parenthèses indiquent le pour cent d'oxygène du gaz anodique.

La solution anodique finale occupe 340 centimètres cubes. 1 centimètre cube = 14,5 cc. $AgAzO^3$ N/10. 1 centimètre cube = 2,44 cc. KOH N/10.

Pas de chlorate ni d'hypochlorite.

En comparant les essais N°s 56 et 59, on voit combien, à haute température, la participation des hydroxyles dépend de la concentration en chlorure. Tandis que, pour une concentration initiale de 3,58 mol.-gr. NaCl au litre, les gaz anodiques renferment 8 à 9 % CO^2, ils en renferment 25 % si la concentration initiale n'est que 2 molécules-grammes.

L'essai N° 59 montre l'énorme influence de la température. En faisant varier celle-ci de 20° à 80°, on augmente de plus de 20 % la teneur des gaz en acide carbonique ; en laissant tomber la température on retrouve les teneurs initiales en CO^2.

Lorsqu'on augmente la densité du courant, on diminue la teneur des gaz en acide carbonique ; cet effet est d'autant plus marqué que le charbon est plus mauvais. C'est ainsi qu'en faisant varier à la fois la température et la densité du courant on a fait, avec un charbon de très mauvaise qualité, varier la teneur des gaz anodique en CO^2 de 3 % à 74 % (voir essai 59).

Il se produit de l'acide chlorhydrique en forte quantité dans le compartiment anodique ; plus la qualité du charbon est inférieure plus cette quantité est forte. On ne peut avoir d'idée sur la quantité totale d'acide formée ; il doit, en effet, en raison de la vitesse de migration des ions $\overset{+}{H}$, en passer beaucoup à la cathode.

Il faut remarquer qu'il se dégage, au début, plus de CO^2 qu'au cours même de l'électrolyse. Sans doute, cela provient de ce que la décharge des ions $\overset{-}{OH}$ fait naître une concentration en ions $\overset{+}{H}$ qui s'oppose à la décharge ultérieure des hydroxyles. C'est ainsi que la formation de CO^2 devient constante, pour ne croître que par suite de l'appauvrissement de la solution en chlorure.

Il ne se produit presque pas d'oxygène à ces hautes températures, il est presque totalement employé à l'oxydation du charbon.

Le fait expérimental que les charbons sont attaqués en partie à cause de la participation de l'eau aux phénomènes de l'électrolyse, se rapproche des observations de Foerster et Jorre sur l'attaque des charbons dans l'électrolyse des solutions chaudes de chlorure de nickel. Ici et là c'est le même phénomène, notre hypothèse étant plus générale que celle de Foerster et Jorre.

Ces auteurs ont admis que, sous l'influence d'une élévation de température, la réaction :

$$Cl^2 + H^2O \rightleftarrows ClOH + HCl.$$

s'accomplit de façon à donner de l'acide hypochloreux qui oxyde le charbon. Le résultat en est qu'au lieu d'une molécule de chlore on obtient un atome d'oxygène et qu'il reste en solution une molécule ClOH. On arrive aussi à ce résultat en admettant qu'un ion $\overset{-}{OH}$ se décharge. Les deux hypothèses ont cela de commun que, dans les deux cas, la production d'oxygène est favorisée par un appauvrissement en ions $\overset{-}{Cl}$ ou en ions $\overset{+}{H}$ et par une élévation de température.

Voilà les raisons pour lesquelles nous admettons l'explication par décharge des ions $\overset{-}{OH}$. Avec les électrodes de charbon la somme des quantités d'oxygène libre et d'oxygène ayant servi à l'oxydation du carbone est toujours de beaucoup supérieure à la quantité d'oxygène produite, dans des conditions identiques, avec des anodes de platine. On observe aussi un plus fort dégagement d'oxygène dans les premières heures d'électrolyse, en opérant avec les chlorures alcalins, sans diaphragme, et avec l'acide chlorhydrique. Il faudrait donc admettre que l'acide hypochloreux, bien que faiblement dissocié serait plus fortement électrolysé avec des anodes de charbon qu'avec des anodes de platine, ou qu'il serait catalytiquement décomposé au contact du charbon en donnant de l'oxygène.

L'hypothèse d'une concentration élevée en ions OH, lorsqu'on emploie des électrodes de charbon est plus simple, aussi l'avons-nous préférée. Pour décider entre les deux explications il faudrait mesurer le potentiel d'oxydation de l'acide hypochloreux.

d) *Oxydation du carbone par l'acide hypochloreux.* — Sans connaître ce potentiel, on peut donner des raisons probantes en étudiant la mesure dans laquelle l'acide hypochloreux oxyde le charbon. Aussi avons-nous fait quelques expériences en employant une solution d'acide hypochloreux libre, préparée, d'après la méthode de Balard, par réaction du chlore sur l'oxyde de mercure.

On traita dans deux verres à précipités, 5 grammes de charbon (K. K. III), réduit en morceaux gros comme des pois, par 50 centimètres cubes d'acide hypochloreux 0,122 N. On maintint la température de l'un des récipients à 17°, celle de l'autre à 60°. On observa aussitôt un dégagement de gaz sur les charbons et l'odeur du chlore. A 17°, le dégagement était faible, il était rapide à 60°. De temps à autre, on faisait des prises de 2 centimètres cubes dans chaque verre et on titrait à l'acide arsénieux après avoir chassé le chlore. Les résultats obtenus sont les suivants :

Temps (heures)	Normalité du liquide $t = 17°$	Normalité du liquide $t = 60°$	Temps (heures)	Normalité du liquide $t = 17°$	Normalité du liquide $t = 60°$
0	0,122	0,122	1	0,069	0,000
1/4	0,109	0,060	3 1/2	0,038	—
1/2	0,092	0,022			

On étudia ensuite l'action de l'acide hypochloreux sur deux charbons différents. Pour avoir deux charbons, l'un dense, l'autre poreux, de faible teneur en cendres, on choisit les échantillons N. K. II. et K. K. IV. On prit ainsi deux plaques pesant, l'une et l'autre 16 grammes et on les traita chacune par 100 centimètres cubes d'acide hypochloreux de même concentration. Le dégagement gazeux était beaucoup plus intense pour le charbon K. K IV.

Temps (minutes)	Température	Normalité du liquide		Temps (minutes)	Température	Normalité du liquide	
		N. K. II	K. K. IV			N. K. II	K. K. IV
40	60	0,622	0,122	105	79	0,093	0,051
20	65	0,115	0,105	145	85	0,075	0,016
40	66	0,116	0,098	160	83	0,074	0,006
70	60	0,104	0,074	175	85	0,056	0,000

La solution K. K. IV. était, à la fin de l'expérience, colorée en brun et dégageait une odeur résineuse.

Enfin on étudia les gaz formés dans cette réaction et spécialement l'acide carbonique.

Dans un large tube à réaction on mit 5 grammes du charbon N. K. II. réduit en petits fragments, puis on étira la partie supérieure du tube et on recouvrit le charbon d'eau. Pour empêcher qu'au moment de l'addition d'acide hypochloreux il ne se produisît aussitôt une réaction, on introduisit le tube ainsi préparé dans un mélange réfrigérant. On ajouta alors 10 centimètres cubes ClOH, 0,122 N et on acheva de remplir le tube avec de l'eau. Le volume de liquide était ainsi de 40 centimètres cubes environ. On recourba alors en bas l'extrémité étirée, on la rejoignit à un tube en U à boules renfermant de l'iodure de potassium pour retenir le chlore. Celui-ci était réuni à une éprouvette placée sur une cuve à mercure et destinée à récolter l'acide carbonique.

S'il ne se dégage que de l'acide carbonique, la réaction est exprimée par la réaction :

$$C + 4\,ClOH = CO^2 + Cl^2 + 2\,H^2O.$$

En chauffant le tube à 60° on observa un vif dégagement gazeux. Pour favoriser la réaction, au bout de 2 heures on éleva la température à 90°. Au bout de 3 heures tout dégagement de gaz avait cessé ; il s'était formé 16,8 cc. CO^2 à 14° et sous 759 millimètres de mercure. Si le carbone n'avait formé que du CO^2 et si tout celui-ci s'était dégagé, on aurait dû en obtenir 33,6 cc.

En répétant l'expérience dans les mêmes conditions, on obtint 13,8 cc. CO^2. Le résidu gazeux renfermait 0,8 cc. d'oxygène en plus de celui correspondant à l'air existant. Une fraction très faible de l'acide hypochloreux avait donc fourni de l'oxygène, soit sous l'influence de la température, soit catalytiquement au contact du charbon.

Il résulte de ces expériences que l'acide hypochloreux oxyde le carbone en donnant de l'acide carbonique et d'autres produits. Cette oxydation est, avec les charbons poreux, plus rapide qu'avec les charbons denses, ce qui doit provenir de la plus grande surface en réaction. La réaction est très lente à la température ordinaire, surtout avec les charbons denses ; une élévation de température la favorise notablement.

L'oxydation intense des charbons anodiques, observée à froid dans l'électrolyse avec diaphragme des chlorures, ne peut donc provenir de l'action de l'acide hypochloreux. Elle est due à de l'oxygène à potentiel d'oxydation plus élevé qui se produit, dans certaines conditions, par électrolyse des solutions faiblement acides renfermées dans les pores des anodes.

Rappelons encore que ce potentiel d'oxydation de l'oxygène ne détermine pas seulement la quantité mais encore la facilité de réaction de l'oxygène produit à l'anode.

La rapidité du dégagement d'oxygène dépend de la concentration en hypochlorite et de celle des ions $\overset{+}{H}$ qui en dépend. C'est ainsi que le dégagement d'oxygène est beaucoup plus considérable lorsqu'on opère sans diaphragme que dans l'électrolyse avec diaphragme. Dans ce dernier cas il peut se produire, à l'anode, une concentration en ions $\overset{+}{H}$ suffisante pour empêcher notablement la décharge des ions $\overset{-}{OH}$. Dans le premier cas, au contraire, l'hypochlorite détruit continuellement l'acide chlorhydrique qui se forme. Plus la concentration des ions $\overset{+}{H}$ à l'anode est forte, moins il se produit, proportionnellement d'oxygène ; mais alors son potentiel d'oxydation est plus élevé et l'attaque des charbons plus intense. Le tableau XIII montre la relation existant entre l'attaque des charbons et la concentration en ions $\overset{+}{H}$ (extrait des essais 2, 33 et 34, sur le charbon N. K. I.).

TABLEAU XIII

Electrolyte	Dégagement total d'oxygène %	Oxygène gazeux %	Oxygène employé à l'oxydation du charbon %
KCl sans diaphragme	36	28	8
NaCl avec diaphragme	17	8	9
H^2SO^4 avec diaphragme.	100	7	93

3. — *Essai des anodes en charbon et conclusions sur l'emploi industriel des charbons.*

La conclusion logique de mes recherches est qu'on ne peut déterminer les qualités des charbons au point de vue de leur emploi comme anodes pour l'électrolyse des solutions de chlorure qu'en les étudiant dans ces solutions. Les phénomènes de décharge caractéristiques pour ces solutions ne se retrouvent pas dans d'autres électrolytes.

Le plus simple est d'effectuer une électrolyse sans diaphragme (analogue à celles des essais N°s 20 à 24). Le rendement en oxygène actif permet de reconnaître à quel degré le charbon se rapproche du platine. Plus ce rendement est élevé, plus le charbon est propre à l'électrolyse des chlorures. En second lieu, on peut utiliser le facteur d'oxydalion du charbon, facteur donné par la différence entre les pertes totales de rendement et les pertes correspondant à la réduction et au dégagement d'oxygène libre.

Il est bon d'additionner l'électrolyte de chromate, qui n'a pas d'influence sur les charbons, mais qui limite la réduction cathodique.

Un essai d'électrolyse d'acide sulfurique à 20 %, qui donnera le rapport de la destruction mécanique à l'oxydation chimique complètera ce premier examen.

Les conditions générales qui permettent de ménager les anodes sont les suivantes : forte concentration en chlorure, basse température, densité élevée du courant.

La forte concentration en chlorure a pour effet qu'il se dégage le maximum possible de chlore et ce dégagement n'est pas nuisible au charbon. En abaissant la température on réduit à la fois la décharge des ions $\overset{-}{OH}$ et le pouvoir oxydant de l'hydrogène. Les fortes densités de courant diminuent aussi la décharge des ions $\overset{-}{OH}$; néanmoins, dans l'électrolyse sans diaphragme, on augmente aussi la concentration en hypochlorite et, par suite, le dégagement d'oxygène, de sorte que les deux effets peuvent se compenser.

Il est également nécessaire, pour toute électrolyse industrielle des chlorures, d'employer des charbons aussi denses que possible. Ce sont ceux qui permettent d'obtenir le meilleur rendement du courant et la plus faible perte en charbon.

En ce qui concerne la préparation des liquides de blanchiment, l'obtention de bonnes solutions est liée intimement à la conservation des charbons. Ce fait est reconnu en pratique [1].

On n'effectue pas techniquement la préparation des chlorates avec anodes de charbon. Cela se comprend, du reste, dans ces conditions l'attaque des charbons, au moins des charbons amorphes, serait beaucoup trop intense.

Dans les diverses méthodes d'électrolyse avec diaphragme, on opère généralement à température élevée pour diminuer la résistance des bains. Il faut, dans ce cas, pour compenser la décharge plus intense des ions $\overset{-}{OH}$, employer des solutions anodiques aussi concentrées que possible et des densités de courant à l'anode plutôt fortes. La densité au diaphragme est indifférente.

Quand on emploie les procédés au mercure, les charbons peuvent donner lieu à la formation d'un mélange explosif de chlore et d'hydrogène. Plus le charbon est mauvais, plus il se produit d'acide chlorhydrique et les ions $\overset{+}{H}$, plus faciles à décharger que les ions $\overset{+}{K}$ ou $\overset{+}{Na}$, arrivent à la cathode. Le danger d'explosion sera d'autant moins faible que l'on travaillera dans des conditions telles que le charbon soit plus attaqué. Il vaudra donc mieux effectuer l'électrolyse à basse température.

En ce qui concerne le procédé de la cloche, il résulte du mémoire d'Adolph qu'on peut employer avec succès les anodes de charbon. L'électrolyse se fait, dans ce cas, à la température ordinaire.

(1) Cf. Œttel. — *Zeits. f. eleck.*, VII, 315.

Préparation des persulfates par électrolyse sans diaphragme.

Par **MM. Erich Müller und O. Friedberger.**

(*Aus dem Elektrochemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.*)

Dans un traité d'électrolyse (1) on dit sur les persulfates que ceux-ci ont été préparés en milieu acide et avec l'emploi d'un diaphragme. Mais on ne trouve aucun renseignement sur l'électrolyse sans diaphragme, avec quel rendement celle-ci s'effectue et s'il y a formation de persulfates dans l'électrolyse des sulfates neutres.

Dans un travail, entrepris dans un but différent, on a été amené à s'occuper de cette question.

On a soumis à l'électrolyse une solution neutre et saturée de sulfate de potassium, on a recueilli les gaz formés et ceux-ci ont été comparés avec ceux, obtenus au moyen du voltamètre à gaz tonnant d'Œttel, intercalé dans le même circuit. On a trouvé ainsi que les premiers étaient moins riches en oxygène que les seconds, ce qui fait conclure à la formation de persulfate.

On a suivi cette formation de persulfate, non seulement au moyen de l'analyse des gaz, mais encore en prélevant de temps en temps des échantillons de l'électrolyte qu'on titrait pour en connaître la teneur alcaline. Or, on voit que dans la formation des persulfates un ion SO^4 s'additionne à K^2SO^4 pour donner $K^2S^2O^8$ neutre et il reste un ion K, il faut, par conséquent, que plus il se forme de persulfate, plus l'électrolyte, qui primitivement était neutre, devienne alcalin dans les mêmes proportions.

De ceci, il ressort qu'avec la durée de l'électrolyse la perte en oxygène, constatée par les analyses des gaz, se rapproche de zéro à partir d'une certaine valeur initiale, tandis que l'alcalinité s'accroît jusqu'à une valeur limite, qui ne change plus même lorsqu'on continue l'électrolyse.

Ce maximum de l'alcalinité, et par suite la fin caractéristique de la formation du persulfate, dépend de la densité du courant à l'anode et est d'autant plus grand que cette dernière est, elle-même, choisie plus grande.

Les expériences 1 et 2 expliquent ceci plus clairement.

On s'est servi d'un vase, pouvant contenir 500 centimètres cubes de liquide, fermé hermétiquement par un bouchon de caoutchouc par lequel passaient les fils conducteurs, isolés par du verre. Une ouverture, pouvant être fermée, servait au prélèvement des échantillons. Enfin le bouchon était muni d'un tube pour l'échappement des gaz, de sorte qu'on pouvait suivre analytiquement la marche des réactions, en analysant les gaz formés et en les comparant avec ceux obtenus dans le voltamètre à gaz tonnant, intercalé dans le même circuit.

Expérience n° 1.

Solution saturée de K^2SO^4 (45 grammes dans 500 centimètres cubes H^2O) + 1 gramme K^2CrO^4 neutre.
Anode : feuille de platine de 3 × 4,5 cc. de surface unilatérale.
Cathodes : 2 électrodes treillissées.
$D_A = 0{,}18$ amp. cc.
Température : 7° à 8°.

Temps en heures	Gaz tonnant			Gaz de l'électrolyse			Rendement 0/0	Réduction 0/0	Dégagement de O 0/0	Ampères	Volts	2 cent. cubes de la solution sont neutralisés par c. c. H^2SO^4 $\frac{1}{10}$ N.
	total	O^2	H^2	total	O^2	H^2						
1/2	83,0	27,7	55,3	80,3	25,3	55,0	8,1	0,6	91,3	5	7,5	0,20
1	85,0	28,33	56,66	80,6	24,2	56,4	14,2	0,4	85,4	5	7,6	0,60
1 1/2	95,4	31,8	63,6	90,6	27,0	63,6	15,1	0,0	84,9	5	7,6	1,10
2	83,7	27,9	55,8	79,9	24,3	55,6	12,5	0,4	87,1	5	7,6	1,65
3	81,6	27,2	54,4	79,4	25,2	54,2	7,0	0,4	92,6	5	7,3	2,10
4	84,8	28,27	56,54	83,2	26,9	56,3	4,3	0.5	95,2	5	7,2	2,30
6	82,5	27,5	55,0	81,8	26,8	55,0	2,6	0,0	97,4	5	7,3	2,60
10	82,0	27,33	54,66	81.6	26,9	54,7	1,4	0,0	98,6	5	7,3	2,80
11	—			—			—	—	—	—	—	—

(1) Toutes les indications bibliographiques se trouvent dans *Elbs, Uebungsbeispiele fur die elektrolytische Darstellung chimischer Präparate*, p. 37. Wilhelm Knapp, Halle, a. S., 1902.

L'anode était formée d'une tôle de platine polie qui, avant chaque emploi, était chauffée au rouge. Les dimensions de celle-ci sont données dans chaque expérience. Comme cathode on s'est servi de deux électrodes treillissées, décrites par Fœrster et Müller (1), formées de fil de platine de 1/2 millimètre d'épaisseur, et dont la partie extérieure encadrait une surface de 15 centimètres cubes. Ces électrodes étaient placées parallèlement et à 1 centimètre et demi de distance de chaque côté de l'anode. La grande densité de courant à la cathode, obtenue dans ces conditions, devait prévenir toute réduction éventuelle et à ce dernier but devait aussi concourir une légère addition de chromate de potassium (2).

De plus, Elbs a montré que l'acide persulfurique ainsi que ses sels se formaient bien lorsqu'on refroidissait l'électrolyte On arrive à obtenir une réfrigération suffisante en plaçant le vase servant à l'électrolyse dans un vase de dimension plus grande, lequel est traversé par un fort courant d'eau.

Au bout de 6 heures il se dépose $K^2S^2O^8$ cristallisé.

Expérience n° 2.

Solution saturée de K^2SO^4.
Anode : 1,4 × 4 centimètres carrés de surface unilatérale.
D_A = 0,48 amp cc.
Cathodes : 2 électrodes treillissées.
Température : 8° C.

Temps en heures	Gaz tonnant			Gaz de l'électrolyse			Rendement 0/0	Réduction 0/0	Dégagement de O 0/0	Ampères	Volts	2 cent. cubes de la solution sont neutralisés par c. c. H^2SO^4 $\frac{1}{10}$ N.
	Total	O^2	H^2	Total	O^2	H^2						
1	86,4	28,8	57,6	82,4	24,8	57,6	13,9	0,0	86,1	5	9,4	0,70
2	86.0	28,7	57,3	82,2	25,3	56,9	11,2	0,7	88,1	5	9,25	1,70
5 1/2	83,4	27,8	55,6	82,0	26,5	55,5	4,7	0,1	95,2	5	8,5	3,35
6 1/2	87,0	29,0	58,0	86,0	28,0	58,0	3,5	0,0	96,5	5	8,6	3,65
24	86,2	28,7	57,5	86,0	28,6	57,4	0,2	0,2	99,7	3,8	7,5	4,30

La température, indiquée dans chaque expérience, est celle de l'eau du réfrigérant ; car le dégagement de gaz, formé au sein de l'électrolyte, le rendait opaque et empêchait de prendre sa température. On a remarqué, en interrompant l'expérience, que la température de l'électrolyte était au plus de 2° C supérieure à celle du réfrigérant.

Expérience n° 3.

Solution saturée de K^2SO^4 sans addition de chromate.
Cathodes : 2 électrodes treillissées.
D_A = 0,18 amp. cc.
Température : 8° C.

Temps en heures	Gaz tonnant			Gaz de l'électrolyse			Rendement 0/0	Réduction 0/0	Dégagement de O 0/0	Ampères	Volts	2 cent. cubes de la solution sont neutralisés par c. c. H^2SO^4 $\frac{1}{10}$ N.
	Total	O^2	H^2	Total	O^2	H^2						
1	80,7	26,9	53,8	77,2	24,2	53,0	8,5	1,5	90,0	5	7,7	0,65
1 3/4	83,0	27,7	55,3	77,0	22,9	54,1	15,2	2,2	82,6	5	7,7	1,00
2 3/4	82,7	27,6	55,2	76,8	23,2	53,6	13,1	2,9	84,0	5	7,7	1,40
2 3/4	84,1	28,03	56,06	78,6	25,0	53,6	6,4	4,4	89,2	5	7,7	1,70

(1) *Zeits. f. Elektroch.*, 8, 14.
(2) E. Müller. — *Loco cit.*, 5, 649 et 7, 398.

Les expériences montrent aussi qu'à partir d'une certaine concentration maximum en ions OH, la formation électrolytique du persulfate s'arrête. Dans l'expérience 2, où D_A est pris environ trois fois plus grande que dans l'expérience 1, on obtient une alcalinité presque double.

Afin de voir si l'addition de chromate favorisait la formation du persulfate en solution neutre et si même elle la provoquait, on a fait une troisième expérience, analogue à l'expérience n° 1, et sans addition de chromate à la solution de sulfate.

Cette expérience concorde bien avec l'expérience n° 1, et on voit que le chromate n'a aucune influence sur la formation du persulfate.

Quant à l'emploi d'un diaphragme dans la préparation du persulfate, celui-ci sert vraisemblablement à empêcher la réduction à la cathode du persulfate formé. Mais la petite quantité de courant, employé à la réduction dans les trois expériences ci-dessus, fait penser à la possibilité de préparer le persulfate sans l'emploi d'un diaphragme.

Aussi a-t-on fait d'autres expériences dans le but de préparer du persulfate sans diaphragme, dans des conditions favorables, c'est-à-dire en opérant sur du sulfate de potassium en milieu acide. On a aussi varié la densité du courant ainsi que la concentration acide afin de se trouver dans les meilleures conditions. Puis on a ajouté un peu de chromate de potassium pour empêcher la réduction.

EXPÉRIENCE N° 4.

Solution saturée de $KHSO^4$ + 1 gramme K^2CrO^4.
D_A = 0,18 amp. cc.
Cathodes : 2 électrodes treillissées.
Titre de la solution acide : 1 centimètre = 1,9 cc. KOH normale.
Température : 7° C.

Temps en heures	Gaz tonnant			Gaz de l'électrolyse			Rendement °/₀	Réduction °/₀	Dégagement de O °/₀	Ampères	Volts
	total	O^2	H^2	total	O^2	H^2					
1/2	81,0	27,0	54,0	69,2	17,4	51,8	31,5	4,1	64,4	5	4,7
1 1/2	81,8	27,3	54,6	70,0	17,8	52,2	30,4	4,4	65,2	5	4,7
4	83,0	27,7	55,4	74,2	21,2	53,0	19,2	4,3	76,5	5	4,7
5	82,5	27,5	55,0	74,7	21,7	53,0	17,5	3,6	78,9	5	4,7
7	93,2	31,1	62,2	84,8	24,8	60,0	16,8	3,5	79,7	5	4,7

La solution se colore en vert olive par suite de la réduction du chromate à l'état de $Cr^2(SO^4)^3$.

Rendement . . . . 33,6 gr. $K^2S^2O^8$
Trouvé en solution par titrage. . . . . 4,31 gr. »
Total . . . . 37,91 gr.

Dans le voltamètre à cuivre il s'est déposé Cu = 44,3 gr. = 188 grammes de persulfate = 20, 1 °/₀ de rendement.

EXPÉRIENCE N° 5.

Solution saturée de $KHSO^4$ + 1 gramme K^2CrO^4.
Cathodes : 2 électrodes treillissées.
D_A = 0,48 amp. cc.
Titre de la solution acide : 1 centimètre = 1,9 cc. KOH normale.

Temps en heures	Gaz tonnant			Gaz de l'électrolyse			Rendement °/₀	Réduction °/₀	Dégagement de O °/₀	Ampères	Volts
	total	O^2	H^2	total	O^2	H^2					
1/2	82,8	27,6	55,2	68,2	15,8	52,4	37,7	5,1	57,2	5	5,3
1 1/2	84,0	28,0	56,0	70,0	16,8	53,2	35,0	5,0	60,0	5	5,5
2 1/2	81,6	27,2	54,4	68,6	17,2	51,4	31,3	5,5	63,2	5	5,5

Persulfate déposé et resté en solution = 24,0 gr.

Dans le voltamètre à cuivre il s'est déposé 16,2 gr. de Cu = 68,8 gr. de persulfate = 35,0 °/₀ de rendement.

EXPÉRIENCE N° 6.

Solution : 130 grammes $KHSO^4$ dans 350 centimètres H^2O + 150 centimètres H^2SO^4 dilué + 1 gramme K^2CrO^4
Titre de la solution acide : 1 centimètre = 2,4 cc. KOH normale.
Cathodes : 2 électrodes treillissées.
D_A = 0,48 amp. cc.
Température : 8° C.

Temps en heures	Gaz tonnant	Gaz tonnant O^2	Gaz tonnant H^2	Gaz de l'électrolyse	Gaz de l'électrolyse O^2	Gaz de l'électrolyse H^2	Rendement °/₀	Réduction °/₀	Dégagement de O °/₀	Ampères	Volts	1 cent. cube correspond à cent. cube KOH norm.
1	84,0	28,0	56,0	70,0	16,4	53,6	37,1	4,3	58,6	5	5,2	—
1 1/2	86,2	28,7	57,4	72,4	17,4	55,0	35,4	4,2	60,6	5	5,2	2,3
2 1/2	85,2	28,4	56,8	72,4	17,6	54,8	34,6	3,5	61,9	5	5,2	2,2
5	83,7	27,9	55,8	73,0	20,2	52,8	22,3	5,3	72,4	5	5,2	2,0
6	84,3	28,1	56,2	74,8	21,2	53,6	20,0	4,6	75,4	5	5,2	1,85
7	86,8	28,9	57,8	77,0	21,9	55,1	19,5	4,7	75,8	5	5,2	1,75

Rendement . . . . 40,1 gr. de sel
Trouvé en dissolution par titrage . . . . 3,47 gr. »
Total. . . . . 43,57 gr. $K^2S^2O^8$

Dans le voltamètre à cuivre il s'est déposé 30,15 gr. Cu = 127,8 gr. de persulfate de potassium = 34,2 °/₀ de rendement.

EXPÉRIENCE N° 7.

Solution : acide sulfurique étendu, saturé de $KHSO^4$ sans addition de chromate.
Titre de la solution acide : 1 centimètre = 2,55 cc. KOH normale.
Cathodes : 2 électrodes treillissées.
D_A = 0,48 amp. cc.
Température : 7° C.

Temps en heures	Gaz tonnant	Gaz tonnant O^2	Gaz tonnant H^2	Gaz de l'électrolyse	Gaz de l'électrolyse O^2	Gaz de l'électrolyse H^2	Rendement °/₀	Réduction °/₀	Dégagement de O °/₀	Ampères	Volts
1/2	82,7	27,57	55,14	68,2	14,9	53,3	42,7	3,3	54,0	5	5,3
1	84,0	28,0	56,0	69,4	15,7	53,7	39,8	4,1	56,1	5	5,3
2	86,0	28,7	57,4	72,4	17,4	55,0	35,2	4,2	60,6	5	5,3
3	86,6	28,9	57,8	75,2	19,9	55,3	26,9	4,3	68,8	5	5,3

Titre de l'acide à la fin de l'expérience : 1 centimètre = 2,1 cc. KOH normale.

Poids du sel formé. . . . . 27,1 gr.
Poids par titrage en solution : trouvé . . . . 2,2 gr.
Total. . . . . 29,2 gr. $K^2S^2O^8$

Dépôt dans le voltamètre = 18,8 gr. Cu = 79,8 gr. de persulfate = 36,6 °/₀ de rendement.

La quantité de courant qui a servi à la réduction dans l'expérience 6 est aussi très faible. Dans l'expérience 7 on voit que l'addition de chromate, en solution acide et dans les conditions de l'expérience, n'influe pas sur la réduction.

Dans les expériences de 4 à 6 on a remarqué au bout de dix à quinze minutes, un trouble de l'électrolyte, indiquant la précipitation du persulfate de potassium. Au bout de une à deux heures le fond du vase était recouvert d'un précipité très fin de persulfate. Les expériences de 1 à 3 montrent au con-

traire que le persulfate de potassium se dépose des solutions alcalines en beaux gros cristaux. Enfin le rendement diminue dans la même proportion que baisse la concentration en sulfate.

On a essoré le précipité formé sur un cône de platine, garni de coton de verre, puis lavé avec un peu d'eau. On l'a séché, d'abord sur une plaque poreuse, ensuite dans un dessiccateur, jusqu'à poids constant, et enfin on l'a pesé. Le persulfate, resté en solution, a été titré par le sulfate de fer et d'ammoniaque et le permanganate (1). On a calculé le rendement de ces deux opérations. Ce persulfate, dissous dans l'eau, et traité par le chlorure de baryum, n'a donné qu'un louche.

Les produits, obtenus avec addition de chromate, sont d'un jaune verdâtre, tandis que ceux obtenus sans chromate sont d'un blanc pur. Un simple lavage, avec un peu d'eau, débarrasse les premiers de leur teinte jaune. Comme, dans ce cas, l'addition de chromate n'a aucun avantage, il s'en suit une préparation simple du persulfate de potassium sans l'emploi de diaphragme dans les conditions de l'expérience 7. On peut aussi augmenter le rendement de 36 % en électrolysant une plus grande quantité de solution de sulfate, car la concentration en sulfate diminue plus lentement.

A côté du persulfate de potassium on a aussi le persulfate d'ammoniaque, qui est beaucoup plus soluble que le premier. Il était donc intéressant d'étudier ce dernier. Elbs a montré qu'en électrolysant une solution de sulfate d'ammoniaque, on obtient de bien meilleurs rendements en persulfate qu'avec le sel de potassium correspondant.

L'expérience 8 donne une idée de la marche de l'électrolyse d'une solution acide et saturée de sulfate d'ammoniaque sans l'emploi de diaphragme. L'appareil est le même que celui dont on s'est servi dans les expériences ci-dessus. De plus, on n'a pas ajouté de chromate à la solution.

EXPÉRIENCE N° 8.

Solution : H^2SO^4 étendu, saturé de $(AzH^4)^2SO^4$ sans addition de chromate.
Titre de la solution acide : 1,1 cc. = 1,65 cc. KOH normale.
Cathodes : électrodes treillissées.
D_A = 0,48 amp. cc.
Température : 7 à 8° C.

Temps en heures	Gaz tonnant			Gaz de l'électrolyse			Rendement %	Réduction %	Dégagement de O %	Ampères	Volts
		O^2	H^2		O^2	H^2					
1/2	78,2	26,1	52,1	50,4	4,1	46,3	73,2	11,1	15,7	5	5,8
1	85,0	28,3	56,7	46,0	4,0	42,0	60,0	25,9	14,1	5	5,8
2	86,0	28,7	57,3	39,8	4,4	35,4	46,4	38,3	15,3	5	5,8
3	84,1	28,0	56,1	36,5	4,0	32,5	43,6	42,1	14,3	5	5,8
6	84,0	28,0	56,0	30,0	4,4	25,6	30,0	54,3	15,7	5	5,8
7	83,7	27,9	55,8	27,6	4,7	22,9	24,3	58,9	16,8	5	5,8

Après 7 heures 1/2 d'électrolyse on a ajouté 2 grammes de K^2CrO^4, dissous dans un peu d'eau.

Temps en heures	Gaz tonnant			Gaz de l'électrolyse			Rendement %	Réduction %	Dégagement de O %	Ampères	Volts
		O^2	H^2		O^2	H^2					
8	88,0	29,3	58,7	64,1	5,0	59,1	82,9	0,0	17,1	5	6,1
8 1/2	85,5	28,5	57,0	61,7	4,7	57,0	83,5	0,0	16,5	5	6,1

Titre alcalin de la solution à la fin de l'électrolyse : 10 centimètres cubes = 11,6 cc. H^2SO^4 1/10 normal.

Malgré la grande densité à la cathode, la réduction croît avec l'enrichissement en persulfate, de sorte que le rendement, constaté par la première analyse , tombe de 73 à 24 % dans l'espace de sept heures. Ceci montre que dans les expériences avec le sulfate de potassium la réduction était faible parce que la solution à l'état saturé renfermait peu de persulfate. Dans l'expérience 8, après 7 heures 1/2 d'électro-

(1) M. Le Blanc et M. Eckardt. — *Zeitschrift f. Elektroch.*, 5535.

lyse, on a ajouté 2 grammes de chromate de potassium dissous dans un peu d'eau, et on voit le changement qui s'est opéré par les deux derniers essais. Aussitôt le voltage monte de 0,3 volt, la réduction baisse de 58 % à 0 % et le rendement croît de 24 % à 82 %. Une recherche plus minutieuse a montré qu'à ce moment l'électrolyte était déjà ammoniacal.

L'expérience 9 est la répétition de la précédente avec addition, dès le début, de 1 gramme de K^2CrO^4 à la solution acide et saturée de sulfate d'ammoniaque.

Expérience n° 9.

Solution : H^2SO^4 étendu, saturé de $(AzH^4)^2SO^4$ + 1 gramme K^2CrO^4.
Titre de la solution acide : 1 centimètre = 1,6 cc. KOH normale.
D_A = 0,48 amp. cc.
Intensité du courant : 5 ampères.
Tension : 5,7 à 6,1 volts.

Temps en heures	Gaz tonnant			Gaz de l'électrolyse			Rendement %	Réduction %	Dégagement de O %	5 cent. cubes de la solution sont neutralisés par c. c. KOH N.
	total	O^2	H^2	total	O^2	H^2				
1/2	85,2	28,4	56,8	54,4	3,8	50,6	75,7	10,9	13,4	—
1	—			—			—	—	—	6,7
2 1/2	86,8	28,9	57,9	45,8	6,4	39,4	45,7	32,1	22,2 ?	5,0

On a ajouté 1 gramme de K^2CrO^4 à la solution.

Temps en heures	Gaz tonnant			Gaz de l'électrolyse			Rendement %	Réduction %	Dégagement de O %	5 cent. cubes de la solution sont neutralisés par c. c. KOH N.
	total	O^2	H^2	total	O^2	H^2				
5	89,7	29,9	59,8	48,4	4,1	44,3	60,4	25,9	13,7	2,3
6	87,9	29,3	58,6	41,6	4,4	37,2	48,5	36,5	15,0	1,2

Dans cette expérience la réduction a été diminuée d'une façon sensible par l'addition de chromate.

Lorsqu'on ajoute, sans interrompre l'électrolyse, une petite quantité de solution de chromate, on remarque que la réduction diminue relativement peu. C'est seulement lorsque la solution ne contient plus d'acide libre, mais est devenue ammoniacale, qu'une nouvelle addition de chromate arrête complètement la réduction. Au contraire, si l'on part d'une solution acide de sulfate d'ammoniaque, renfermant du chromate, et si on pousse l'électrolyse jusqu'à disparition de l'acide, sans une nouvelle addition de chromate, la réduction persiste, même au moment où l'électrolyte est devenu ammoniacal. Dans ce cas, les cathodes sont recouvertes de chrôme métallique après interruption du courant. Elles dégagent, après avoir été soigneusement lavées à l'eau, de l'hydrogène en grande quantité, lorsqu'on les plonge dans de l'acide chlorhydrique concentré. Employées comme anode dans l'acide chlorhydrique étendu on voit distinctement de l'acide chromique rouge se former et se répandre dans le liquide.

On peut expliquer ce phénomène de la façon suivante. L'action protectrice du chromate contre la réduction repose, comme l'a montré Müller (1), sur la formation d'un diaphragme d'oxyde de chrome ou mieux d'hydrate d'oxyde de chrome sur la cathode. Mais un pareil dépôt ne peut exister en solution acide, car il est dissous par l'acide sulfurique et il ne peut même pas se former avec une faible densité à la cathode, car l'acide chromique est réduit directement à l'état de sulfate de chrome.

Comme d'après Regelsberger (2) la régénération de l'acide chromique du sulfate de chrome se fait difficilement aux anodes de platine, il est clair que l'acide chromique, ajouté à l'électrolyte acide, disparait avec le temps par réduction à la cathode sans qu'il se reforme dans la même proportion par oxydation à l'anode. Donc si pendant l'électrolyse la solution devient ammoniacale, il ne peut y avoir réduction à l'état d'oxyde de chrome — pas formation de diaphragme — car il n'y a pas ou trop peu d'acide chromique, mais le sulfate de chrome est réduit à l'état de chrome métallique. Une nouvelle addition de chromate, au moment où la solution est alcaline, rend possible, au contraire, la formation d'un diaphragme, qui étant stable en solution ammoniacale, limite à un minimum constant la réduction du persulfate aussi bien que celle de l'acide chromique.

(1) *Zeitschrift f. Electroch.*, 7, 308 ; *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, 26.
(2) *Zeitschrift f. Electroch.*, 6, 308.

La raison pour laquelle le chromate en solution acide refuse son concours, est l'impossibilité de conduire la formation du persulfate en solution acide de sulfate d'ammoniaque sans l'emploi de diaphragme avec la même quantité de courant qu'avec l'emploi d'un diaphragme. Il paraissait tout indiqué de partir d'une solution neutre de sulfate d'ammoniaque renfermant du chromate, où l'électrolyte devait naturellement s'enrichir de plus en plus en ammoniaque par suite de la formation du persulfate. Une expérience faite dans ce sens et analogue à la précédente, montra cependant qu'une teneur croissante en ammoniaque provoquait un dégagement d'azote. Une expérience montra qu'au bout de 3 heures le gaz, provenant de l'électrolyse et débarrassé de l'oxygène, contenait une quantité d'azote, représentant 25 °/₀ du travail à l'anode, la réduction étant ici très faible.

Tandis qu'en solution acide la réduction ne peut être évitée, elle est à négliger en solution ammoniacale, mais alors une partie considérable du travail à l'anode est employé à la formation d'azote et est perdu ainsi pour la production du persulfate.

Les meilleures conditions de préparation du persulfate d'ammoniaque sont donc celles, où l'on opère en solution neutre. Mais ceci est difficile à obtenir, car l'ammoniaque ne se neutralise pas dans la même proportion qu'elle se forme. Cependant il n'est pas nécessaire de maintenir l'électrolyte fortement neutre, comme le montre l'expérience suivante. Il suffit que de temps en temps on ajoute un peu d'acide sulfurique concentré pour que la solution soit légèrement ammoniacale.

Expérience n° 10.

Solution : solution neutre et concentré de $(AzH^4)^2SO^4$ + 1 gramme K^2CrO^4.

D_A = 0,48 amp. cc.

Comme cathodes on a employé, dans cette expérience, des tôles de platine de surface unilatérale de 2,5 × 6,3 cc.

Pour maintenir la solution légèrement alcaline on ajoute environ 2 centimètres de H^2SO^4 concentré toutes les 1/2 heures.

Intensité du courant : 5 ampères.

Tention : 5,5 à 5,9 volts.

Temps en heures	Gaz tonnant		Gaz de l'électrolyse			Rendement °/₀	Réduction °/₀	Dégagement d'oxygène °/₀	Dégagement d'azote °/₀
	O^2	H^2	O^2	Az^2	H^2				
	85,2			60,9					
1/2	28,4	56,8	3,8	—	57	—	—	13,4	—
	86,2			61,6					
1 1/2	28,73	57,46	4,1	—	57,5	—	—	14,3	—
	86,2			60,8					
2 1/2	28,73	57,46	3,1	—	57,7	—	—	10,9	—
	86,9			62,2					
3 1/2	29,0	58,0	3,9	0,6	57,7	82,9	0,5	13,5	3,1
	87,7			61,5					
4 1/2	29,2	58,5	3,0	0,8	57,7	84,4	1,2	10,3	4,1

Rendement : trouvé en solution par titrage : 88,02 gr. $(AzH^4)^2S^2O^8$.

Cuivre déposé = 30,4 gr. = 108,9 gr. de persulfate d'ammoniaque = 80,8 °/₀ de rendement.

Par précipitation avec le carbonate de potasse on a obtenu 90,5 gr. de persulfate de potassium.

Le contrôle de l'alcalinité se fait en titrant des essais avec H^2SO^4 normal en présence de tournesol. Il faut toujours éviter un excès d'acide, et dans ce cas l'électrolyte qui est d'un jaune vert, dû au chromate en présence d'ammoniaque, passe à la teinte rouge du bichromate.

De cette façon la préparation du persulfate d'ammoniaque sans diaphragme se fait avec une bonne utilisation du courant comme le montre l'expérience 10.

Le résultat de cette communication est le suivant : le persulfate de potassium se prépare, en solution acide et sans diaphragme, avec un rendement de 35 °/₀ et, avec une grande densité à la cathode, le persulfate d'ammoniaque additionné de chromate avec un rendement de 80 °/₀ en partant d'une solution neutre et en neutralisant l'ammoniaque au fur et à mesure de sa formation par de l'acide sulfurique.

En résumé, la suppression du diaphragme rend très commode le procédé de préparation du persulfate.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Sur une méthode colorimétrique pour le dosage du soufre dans le fer en saumon

Publication des laboratoires de Havemeyer, Columbia University, n° 58.

Par **M. W.-B. Lindsay**

(*The School of Mines Quarterly*, 1902, p. 24)

Les nombreuses méthodes volumétriques pour la détermination du soufre dans le fer en saumon sont toutes basées sur le dégagement du soufre en présence, soit partiel, soit complet, sous forme d'hydrogène sulfuré. Or, l'hydrogène sulfuré joue un rôle essentiel dans la production du bleu de méthylène ; ce corps est de coloration intense et très facilement soluble dans l'eau d'où l'idée d'appliquer cette réaction (employée seulement jusqu'alors comme méthode qualitative très délicate, pour reconnaître l'hydrogène sulfuré) au dosage du soufre dans le fer en saumon, en comparant la solution diluée avec d'autres solutions-témoins préparées avec des quantités connues de soufre.

Afin d'obtenir les échantillons nécessaires pour expérimenter cette méthode et dont la teneur en soufre fût exactement déterminée, on a analysé trois échantillons de saumon de fer par la méthode d'Elliot, représentant la méthode de dégagement typique, par celle d'Arnold et par celle de Bamber comme étant les méthodes d'oxydation les plus exactes.

Les échantillons étaient :

A. Saumon de fer gris, forge Durham.

B. Une fonte blanche très cassante ; celle-ci a été pulvérisée dans un mortier de fer, en vue de l'analyse.

C. Fer en saumon gris, à teneur en soufre élevée.

On a obtenu les résultats suivants :

	Méthode d'Elliot	Méthode d'Arnold	Méthode Bamber
A	0,025 %	0,062	0,0695
B	0,023 »	0,022	0,025
C	0,0956 »	0,093	0,101

Chacun de ces résultats représente la moyenne de trois déterminations.

Application de la réaction du bleu de méthylène. — Lorsque le chlorhydrate de paraphénylènediméthyldiamine (non symétrique) est oxydé par le chlorure de fer en présence de l'hydrogène sulfuré, nous trouvons en solution la matière colorante bien connue du bleu de métylène. Si la diamine est en excès et que le chlorure de fer soit présent en quantité suffisante pour produire l'oxydation, l'intensité de la coloration obtenue sera proportionnelle à l'hydrogène sulfuré présent.

La réaction exige pour chaque atome de soufre (S) 2 molécules de diamine $(C^6H^4AzH^2Az)(CH^3)^2$, $2HCl$ et six molécules de chlorure de fer ($FeCl^3$) pour produire une seule molécule de bleu de méthylène ($C^{16}H^{18}Az^3SCl$), c'est-à-dire qu'une partie de soufre exige approximativement treize parties du sel de diamine et trente parties de chlorure de fer pour produire dix parties de bleu de méthylène. Par conséquent, si nous avions en solution 0,00015 gr. de soufre, nous aurions besoin de 0,00195 gr. de de diamine et 0,0045 gr. de chlorure de fer, 0,10 c. c. d'une solution de diamine à 2 % et 0,05 c. c. d'une solution de chlorure de fer à 10 % seraient donc des quantités insuffisantes pour amener la réaction.

La méthode a été expérimentée de la manière suivante. On a préparé une solution de sulfure de sodium cristallisé, pur ($Na^2S, 9H^2O$) contenant 3,75 gr. par litre et on l'a vérifiée en titrant à l'iode ; en diluant avec neuf parties d'eau, on a obtenu une solution contenant 0,00005 gr. de soufre par centimètre cube.

On a préparé ensuite avec cette solution une série d'échantillons témoins, types qu'on a employés pour doser le soufre dans les saumons de fer déjà mentionnés, en opérant comme il suit :

Cinq grammes de l'échantillon ont été traités par l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré a été absorbé par la soude caustique comme dans la méthode d'Elliot. Cette solution a été versée dans un flacon de 250 centimètres cubes, diluée jusqu'au trait et bien mélangée. On a ensuite prélevé cinq centimètres cubes qu'on a introduits dans un tube de Nessler étroit de 50 centimètres cubes ; on a ajouté 1,5 c. c. d'acide sulfurique dilué et dilué le tout jusqu'au trait ; puis on a ajouté 0,1 c. c. de la solution de diamine et 0,05 c. c. de la solution de chlorure de fer. Le tube a été bouché et retourné une fois, au bout de trente secondes, la couleur s'est développée et a pu être comparée avec les témoins préparés qui contenaient 0,1-0,2-0,3, etc. de solution de sulfure de sodium qui renfermaient respectivement 0,000005, 0,000010, etc. jusqu'à 0,001 gr. de soufre ; le traitement a été exactement le même que pour les solutions à analyser.

Comme on avait pris cinq grammes de chaque échantillon de saumon de fer et que la solution de

sulfure de chacun avait été diluée de manière à former un volume de 250 centimètres cubes dont on avait prélevé 5 centimètres cubes pour produire la couleur ; la quantité employée correspondait à 0,1 gr. de saumon de fer ; pour avoir le pourcentage, il ne restait plus qu'à multiplier par 1000 l'indice du tube le plus voisin ; soit un calcul très simple. Les résultats obtenus par cette méthode ont été les suivants :

Échantillon A	0,025	0,025	0,025	0,027	Moyenne 0,025 +
» B	0,023	0,022	0,025	—	» 0,023
» C	0,095	0,095	0,095	0,095	» 0,095

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus par les méthodes classiques, on voit qu'ils concordent presque exactement avec ceux qu'on a obtenus par la méthode d'Elliot.

Comme les solutions de sulfure de sodium ne se conservent pas bien, on peut préparer les témoins en pesant du bleu de méthylène BB, en diluant et en comparant avec la couleur obtenue avec un saumon de fer type. C'est ainsi qu'on a constaté que lorsqu'on dissolvait un gramme (1) dans un litre d'eau et qu'on introduisait un dixième de centimètre cube de cette solution dans un tube avec 1,5 c. c. d'acide sulfurique dilué en diluant jusqu'au trait, la coloration obtenue se rapportait à celle du tube qui contenait 0,00003 gr. de soufre. Le bleu de métylène est souvent impur, de sorte qu'il est nécessaire de préparer avec soin des témoins avec les échantillons achetés.

Comme certaines personnes ont de la difficulté pour distinguer les différentes teintes de bleu, on pourra modifier la méthode en employant de la même manière d'autres diamines ; par exemple, la paraphénylène-diamine qui donne le violet de Lauth.

La méthode colorimétrique ainsi que toutes les autres méthodes par dégagement présente l'erreur due à la séparation incomplète du soufre dans certains fers, comme on l'a vu pour l'échantillon A, mais quand on ne fait que la comparer à des méthodes par dégagement, elle semble, par suite de sa simplicité et de sa rapidité, mériter d'être expérimentée avec attention.

Sur la détermination du manganèse dans le spiegel

Publication des Laboratoires Havemeyer, Columbia University, n° 59.

Par **M. Thomas F. Hildreth**

(*The School of Mines Quarterly*, p. 27)

Au cours de ces dernières années, il a été publié de nombreuses méthodes nouvelles ou modifiées pour le dosage du manganèse et on a pensé qu'il serait intéressant de comparer ces méthodes en opérant sur le spiegel.

Détermination a l'état de phosphate

Dakin a démontré (2) que la précipitation du phosphate ammonio-manganeux s'effectue rapidement si l'on ajoute un très grand excès de phosphate diammonique à la solution neutre chaude contenant le sel manganeux puis en chauffant au bain-marie jusqu'à ce que l'orthophosphate manganeux soit converti en $MnAzH^4PO^4H^2O$. Ceci se produit rapidement en dehors du chlorure d'ammonium ou d'un autre sel d'ammonium à l'exception du phosphate.

Le précipité est d'abord lavé avec une solution de phosphate d'ammonium à 1 %, puis à l'alcool ; il est ensuite calciné et pesé sous forme de pyrophosphate.

Détermination a l'état de sulfate

Gooch et Austin (3) recommandent cette méthode. La solution manganeuse est évaporée dans du platine au moyen d'un excès d'acide sulfurique au bain-marie ; la capsule est ensuite placée sur une plaque annulaire en porcelaine à l'intérieur d'un double creuset en porcelaine ; on élimine l'excès d'acide sulfurique en chauffant au rouge le creuset (en porcelaine) extérieur ; Friedheim et Brühl (4) ont confirmé l'exactitude de cette méthode. Ils ont séparé par dissolution le bioxyde hydraté du filtre au moyen du peroxyde d'hydrogène et de l'acide sulfurique dilué, puis introduit celui-ci dans un creuset taré et chassé l'excès d'acide sulfurique à une température d'environ 360° C (inférieure à 400° C).

Précipitation a l'état de bioxyde

Gooch et Austin (5) conseillent d'employer le chlorate de soude de préférence au chlorate de potasse quand on précipite le manganèse par la méthode de Ford, parce qu'il est à la fois plus soluble et qu'il se décompose plus facilement, c'est-à-dire qu'il est moins susceptible d'être retenu par le précipité. Ces chimistes montrent que le précipité n'est pas toujours MnO^2, mais que sa teneur en oxygène varie avec les conditions de la précipitation et qu'il commence à perdre son oxygène à 210° C ; température nécessaire à sa déshydratation ; ils confirment également l'opinion générale par rapport à l'inutilité de peser le manganèse à l'état d'oxyde.

---

(1) Fourni par Pickhardt et Kuttroff. — (2) *Zeits. für Analytische Chemie*, 39, 785, 1900.
(3) *American J Science*, 5, 155, p. 269-214, 1898. — (4) *Zeits. für Analytische Chemie*, vol. 38, p. 687.
(5) *American J. Science*, 5, 155, p. 260, 1898.

Méthode de Volhard

Auchy [1] donne quelques détails et estime que la méthode de Volhard est plus exacte que celle de William. Mixer [2] expose la méthode de Sörnstrom pour la précipitation du fer par le bicarbonate de soude avant la titration du manganèse par le permanganate. Auchy [3] expose la modification de Stone à la méthode de Volhard qui consiste à supprimer la calcination du résidu, à neutraliser et à titrer la solution originale d'acide nitrique du spiegel ; il la préfère à la méthode originale de Volhard.

Dair, estime que la présence de matière organique, l'emploi de l'oxyde de fer en grande quantité et la titration par le fer au lieu du manganèse constituent des causes d'erreur, mais il ne considère pas que la présence du carbone puisse avoir des inconvénients.

Lehnkering [4] condamne toutes les méthodes volumétriques pour les essais rapides.

Essai expérimental

Les essais qui sont décrits ici ont été faits avec un seul échantillon de spiegel, préparé en prélevant sur un fort échantillon réduit en poudre la portion qui a été tamisée sur un tamis de 200 mailles puis mélangée avec soin [5].

Méthode gravimétrique.

On a employé la méthode gravimétrique classique en faisant deux précipitations successives d'acétate basique et en pesant le manganèse à l'état de pyrophosphate après avoir précipité au moyen d'un grand excès (5,6 grammes) de sel. Les résultats ont été 22,66, 22,72, 22,70, 22,66 $^0/_0$ de manganèse. Un autre échantillon précipité par le phosphate d'ammonium, selon le procédé de Dakin, a donné 22,71 $^0/_0$.

Le seul point digne de remarque est la nécessité de séparer par évaporation les filtrats de l'acétate basique, car si claires et si incolores que paraissaient les solutions, il restait souvent de petites quantités de fer qui se séparaient à l'évaporation.

Ces solutions ont été filtrées, dissoutes et reprécipitées à l'état d'acétate basique pour éliminer le manganèse qui les contaminait.

La méthode de Ford a été expérimentée avec le chlorate de potasse et avec le chlorate de soude ; le fer a été séparé du bioxyde de manganèse au moyen de deux précipitations sous forme d'acétate basique, puis le manganèse a été précipité sous forme de phosphate ; les résultats ont été avec le chlorate de potasse, 23,08 $^0/_0$; avec le chlorate de soude, 23,10 $^0/_0$. Ces résultats sont élevés par suite de la présence de la grande quantité de sels due aux séparations sous forme d'acétate basique lorsqu'on a effectué les précipitations à l'état de phosphate ; nous ne les donnons qu'à titre de comparaison entre les deux chlorates.

On a essayé d'effectuer la détermination à l'état de sulfate, mais la manipulation restait ennuyeuse et la méthode ne présentait aucun avantage sur la précipitation à l'état de phosphate ; elle demandait aussi plus de temps et d'attention.

Méthode de titration au permanganate.

Une solution de permanganate de potasse (N/100 approximativement) a été titrée au sulfate de fer et d'ammoniaque et à l'oxalate de plomb nouvellement préparé, soit une concentration correspondant à 1 centimètre cube = 0,00526 gramme de fer. Cette solution a été employée pour toutes les titrations qui suivent.

Méthode de Volhard et ses modifications.

Dans le but de déterminer les avantages respectifs que présente l'emploi des solutions d'acides chlorhydrique, nitrique ou sulfurique, et aussi d'expérimenter la méthode de Stone et les diverses modifications qui ont été récemment suggérées pour l'application de l'une et l'autre méthodes, des portions de spiegel ont été successivement traitées par chaque acide et les cinq méthodes suivantes expérimentées pour chaque solution.

1) Neutralisation par le bicarbonate de soude (Sörnstrom).

2) Neutralisation par le carbonate de baryum.

3) Neutralisation par le carbonate de soude et l'addition d'oxyde de zinc en excès.

4) Neutralisation par le carbonate de soude et l'oxyde de zinc, mais en évitant un grand excès d'oxyde de zinc.

5) Neutralisation par le carbonate de soude et l'addition brusque d'un fort excès d'oxyde de zinc.

Trois portions de cinq grammes chacune ont été pesées.

La portion A a été introduite dans un flacon et dissoute dans l'acide chlorhydrique ; du chlorate de

---

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 17, 943, 1895.
(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 18, 385, 1896.
(3) *J. Ame. Chem. Soc.*, 18, 496, 1896.
(4) *J. Chem. Soc. Lond.* 76, 334, 1899.
(5) *Zeits. für Anal. Chemie*, 39, 328, 1900.
(6) *L'échantillon* préparé avec de la *Franklinite* nous a été gracieusement envoyé par la compagnie du zinc de New-Jersey.

potasse a été ajouté pour oxyder le fer. La solution a été chauffée à l'ébullition pour chasser le chlore, etc., refroidie, diluée à 1 litre et divisée en cinq portions de 200 centimètres cubes, égales chacune à un gramme de spiegel qu'on a introduites dans des flacons d'un litre.

La portion B a été dissoute dans l'acide nitrique dans un flacon d'un litre et toutes les vapeurs nitreuses chassées par l'ébullition.

La solution a été ensuite refroidie, diluée à un litre et divisée en cinq portions.

La portion C a été dissoute dans 30 centimètres cubes d'acide nitrique, dans une capsule, évaporée à siccité et calcinée sur une plaque chaude pour éliminer le carbone combiné. Le résidu a été repris par 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, évaporé au moyen de l'acide sulfurique jusqu'à dégagement de fumées, puis dissous dans l'eau, chauffé pour dissoudre les sulfates et, après refroidissement, transféré dans un flacon d'un litre, dilué jusqu'au trait, mélangé et divisé comme précédemment.

Portion A. — Solution chlorhydrique. — 1) La solution (un cinquième de la portion A) a été diluée avec 500 centimètres cubes d'eau bouillante; et on a ajouté une solution de bicarbonate de soude jusqu'à ce que le précipité contenant du fer se soit pris en masse. La solution a été ensuite diluée à un litre, en tenant compte de l'augmentation de volume due à la température de la solution et mélangée en transvasant plusieurs fois dans une capsule sèche. On a prélevé sans filtrer des portions de 200 et 300 centimètres cubes respectivement, qu'on a échauffées ensuite à 80° C dans des capsules en porcelaine et titrées au permanganate de potasse.

Le précipité s'est déposé très lentement et cette difficulté n'a été vaincue en partie que grâce à la dilution avec de l'eau chaude.

Les résultats ont varié en raison de la quantité de bicarbonate de soude ajoutée; un excès par rapport à la quantité nécessaire pour neutraliser le fer, a amené des résultats très bas

Résultat moyen : 22,93 °/₀ de manganèse.

2) La solution a été diluée de manière à former un volume d'environ 700 centimètres cubes; on a ajouté du carbonate de baryum en suspension dans l'eau froide jusqu'à ce que le fer fut complètement précipité, ce qui a nécessité un léger excès de carbonate de baryum.

La solution a été ensuite diluée jusqu'au trait, mélangée comme précédemment, filtrée, divisée en portions de 200 et 300 centimètres cubes; ces portions ont été chauffées ensuite à ébullition dans des casseroles et titrées. La réaction finale n'était pas très nette vers la fin, une coloration rose se montrait, puis disparaissait quand on agitait fortement pendant une demi-minute; on a donc agité de cette manière après chaque addition de permanganate jusqu'à ce que la coloration demeurât permanente.

Résultat moyen : 22,40 °/₀.

3) La solution a été diluée à environ 400 centimètres cubes, puis on a ajouté du carbonate de soude jusqu'à ce que les deux tiers de l'acide soient neutralisés, on a ensuite ajouté une émulsion d'oxyde de zinc jusqu'à ce que la solution se prenne en masse, en évitant l'excès, celle-ci a été diluée à 800 centimètres cubes environ et additionnée d'un excès considérable d'oxyde de zinc. Le contenu du flacon a été agité, dilué jusqu'au trait, mélangé, filtré, divisé en portions, chauffé et titré.

Le précipité s'est déposé et la réaction finale a été bien nette.

Résultat moyen ; 22,47 °/₀.

4) La solution a été diluée à environ 350 centimètres cubes, presque neutralisée au moyen de carbonate de soude et additionnée d'une émulsion d'oxyde de zinc, jusqu'à ce que le précipité se prenne bien en masse, en évitant l'excès d'oxyde de zinc. La solution a été diluée, etc., et titrée comme il est dit pour la solution (3). Le précipité s'est bien déposé et la réaction finale a été bien nette, indiquant une moyenne de 22,63 °/₀ de manganèse.

5) La solution a été diluée à environ 350 centimètres cubes; les deux tiers de l'acide, neutralisés au moyen de bicarbonate de soude, puis dilués à 800 centimètres cubes environ et on a introduit brusquement un fort excès d'oxyde de zinc. La solution a été ensuite diluée, mélangée, filtrée et titrée comme précédemment.

Résultat moyen : 23,39 °/₀.

Portion B. — Solution nitrique. — On a recommencé les essais par les cinq méthodes et on a obtenu les résultats suivants :

1) Neutralisation par le carbonate de soude : 22,94 °/₀. Le précipité s'est déposé lentement et les résultats ont varié en raison de la quantité de bicarbonate employée, comme pour la solution d'acide chlorhydrique.

2) La neutralisation par le carbonate de baryum a donné 22,39 °/₀. La variation finale a été incertaine.

3) La neutralisation par le carbonate de soude et l'oxyde de zinc en excès a donné 22,58 °/₀.

4) La neutralisation par le carbonate de soude et l'oxyde de zinc, en évitant l'excès, a donné 22,78 °/₀.

5) La neutralisation par le carbonate de soude avec addition brusque d'un excès d'oxyde de zinc, a donné 22 63 °/₀.

Dans les essais 3, 4 et 5, le précipité c'est bien déposé et la réaction finale a été nette et marquée.

Portion C. — Solution sulfurique. — Les mêmes méthodes ont donné les résultats suivants :

1) Réaction finale faible, avec excès de bicarbonate, résultats bas; résultats les plus satisfaisants : 22,94 °/₀.

2) Aucun résultat à cause du sulfate de baryum.
3) 22,73 %.
4) 22,58 %.
5) 22,63 %.
Ce sont les essais 3, 4 et 5 qui ont trouvé les titrations les plus satisfaisantes.

Méthode Ford-Williams

Cette méthode bien connue a été expérimentée plusieurs fois sur un certain nombre de portions de spiegel ; dans la moitié des déterminations, on a employé le chlorate de potasse. Le bioxyde de manganèse précipité a été dissous dans une solution d'acide sulfurique et de sulfate de fer et d'ammonium, 53,48 grammes par litre ; on a ensuite titré à plusieurs reprises à la solution de permanganate. Les résultats moyens ont été :
Avec $KClO^3$: 22,70 %.
Avec $NaClO^3$: 22,76 %.

Résumé des résultats moyens

Méthodes gravimétriques

Acétate basique, brome et phosphate. 22,69 %

Méthodes volumétriques

Méthode Ford-Wiliams . . . . 22,73 %

Méthode de Volhard et ses modifications

Neutralisé par	Solution HCl	Solution $HAzO^3$	Solution H^2SO^3
1. $NaHCO^3$	22,93	22,94	22,94
2. $BaCO^3$.	22,40	22,39	—
3. Na^2CO^3 et ZnO en excès après dilution	22,47	22,58 (1)	22,73
4. Na^2CO^3 et ZnO en évitant l'excès	22,63	22,78	22,58 (2)
5 Na^2CO^3 et addition brusque d'un fort excès de ZnO. . .	22,39	22,63	22,63

Nous voyons d'après ces résultats qu'il existe quatre méthodes satisfaisantes pour doser le manganèse dans le spiegel : La méthode gravimétrique classique, les méthodes de Ford-Williams, de Volhard et de Stone ; parmi celles-ci, la méthode gravimétrique est la plus exacte et celle de Stone, la plus rapide. Cette opinion est confirmée par la pratique actuelle en Amérique, ainsi que par les conclusions d'Auchy, de Dair et de ceux qui ont récemment traité la question. Il y a toutefois quelques points qui méritent l'attention.

1) La précipitation par $(AzH^4)^2HPO^4$ sans chlorure d'ammonium est indiquée par Dakin comme ayant donné des résultats exacts.

2) Dans la méthode de Ford ou Ford-Williams, les résultats exacts sont les mêmes avec le chlorate de soude ou avec le chlorate de potasse ; il est donc préférable d'employer le chlorate de soude comme l'ont conseillé Gooch et Austin.

3) La méthode de Sörnstrom est moins satisfaisante que les autres méthodes de neutralisation par l'oxyde de zinc avant la titration.

4) Le carbonate de baryum donne des résultats bas et une réaction finale peu neutre ; d'où la nécessité évidente des sels de zinc.

5) La présence des chlorures est plutôt à éviter ; on n'a pas le choix entre les nitrates et les sulfates.

6) Nos meilleurs résultats ont été obtenus avec une solution de sulfate à laquelle on a ajouté un excès d'oxyde de zinc après neutralisation (au moyen de ZnO) et dilution.

7) La méthode originale de Volhard et la méthode de Stone modifiée par Auchy ont donné des résultats bas identiques, soit environ 0,1 %.

8) On ne peut présenter de conclusions bien nettes par rapport à l'excès d'oxyde de zinc et à la manière de l'ajouter. Les résultats irréguliers du tableau, malgré la concordance des essais faits en double, montrent clairement la nécessité de neutraliser et de titrer toutes les fois absolument de la même manière.

---

(1) Méthode de Stone décrite par Auchy.
(2) Méthode originale de Volhard.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 12 janvier. — Sur les nouveaux dérivés halogènes du benzylidène et du benzylcamphre. Note de MM. Haller et Minguin.

Ces recherches montrent que le produit d'addition de l'acide bromhydrique avec le benzyldènecamphre se distingue nettement de ses isomères, le benzylbromocamphre, en ce qu'il peut donner naissance par rupture du noyau, à de l'acide phényloxyhomocampholique alors que ces derniers ne fournissent que des benzylidènecamphres : 1° par l'action du brome en excès sur le benzylcamphre, il se forme d'abord des B-bromobenzylbromocamphres de la configuration des benzylbromocamphres, qui, par la potasse alcoolique, donnent naissance à des B-bromobenzylidènecamphres ; 2° que ces derniers corps, par leur pouvoir rotatoire exagéré, ont bien l'allure de dérivés benzylidéniques du camphre. Toutefois la présence du brome dans le noyau benzénique semble, néanmoins, amoindrir dans une certaine mesure ce pouvoir rotatoire.

— Sur la glycolyse dans le sang *in vitro*. Note de MM. Lépine et Boulud.

— M. Bouvier fait hommage à l'Académie d'un Mémoire sur « les Bathynomes », Crustacés isopodes des grandes profondeurs.

— M. le Président annonce la mort de M. Sirodot, Correspondant de la section de Botanique.

MM. Berthelot, Darboux, Poincaré, Lannelongue, de Freycinet, Laussedat sont nommés membres de la Commisssion chargée de choisir un candidat pour la place d'Académicien libre, laissée vacante par le décès de M. Damour.

M. Boule et M. Depéret sont présentés pour la place de Professeur de Paléontologie devenue vacante au Muséum par l'admission à la retraite de M. Albert Gaudry.

— Des variations dans l'activité de réduction de l'oxyhémoglobine, au cours d'une ascension en ballon. Note de. M. Tripet.

— Sur une transformation réciproque en mécanique. Note de M. Suchar.

— Sur l'existence dans certains systèmes différentiels des intégrales répondant à des conditions initiales données. Note de M. Ch. Riquier.

— Sur les trajectoires singulières du problème restreint des trois corps. Note de M. Levi Civita.

— Sur la statique graphique dans l'espace. Note de M. B. Mayor.

— Résistivité et température. Note de M. Ponsot.

— Sur deux siliciures de Manganèse. Note de M. Lebeau.

Les siliciures $SiMn^2$ et SiMn, qui ont été obtenus, l'un par M. Vigouroux et l'autre par MM. Carnot et Gontal, peuvent se préparer par l'action du manganèse sur le cuivre silicié.

— Sur la dilatation des aciers trempés. Note de MM. Charpy et Grenet.

Les résultats fournis par l'étude de la dilatation des aciers trempés montrent que les effets de la trempe sur les phénomènes de dilatation sont sans corrélation soit avec les variations des propriétés mécaniques, soit avec les points de transformation indiqués par les différentes méthodes. Ils paraissent difficilement conciliables avec la théorie souvent admise, d'après laquelle la trempe agirait sur les propriétés de l'acier principalement en maintenant le carbone à l'état de solution solide, ou le fer à un état allotropique différent de l'état stable à froid, et semblent indiquer qu'il faut faire intervenir des actions d'un tout autre ordre.

— Sur le chlorure de cynnamylidène. Note de MM. Charon et Dugoujon.

Ce chlorure que Cahours n'a pas réussi à obtenir peut se préparer en faisant réagir le perchlorure de phosphore en léger excès sur l'aldéhyde, mais en évitant toute humidité et en n'opérant que sur une trentaine de grammes à la fois. Ce chlorure est cristallin, d'aspect nacré, fond à 54° et distille à 142-143' sous 3 centimètres. Il est très peu stable. La moindre humidité le décompose en régénérant l'aldéhyde cinnamique.

Cette instabilité est bien due à la présence d'une liaison éthylénique voisine du carbone auquel sont unis les deux atomes de chrome. En effet si l'on sature cette double liaison par du chlore ou du brome, on obtient deux nouveaux dérivés très stables ; tels sont le tétrachlorophénylpropane qui fond à 66° et le dichlorodibromophénylpropane fusible à 127°.

— Action du sodium sur le phénoxypropane iodé (1. 3). Diphénoxyhexane. Note de M. l'Abbé J. Hamonet.

Le glycol hexaméthylénique aurait, d'après Perkin et Haworth un point d'ébullition égal à 235° à 240°. Or le glycol tétraméthylénique aurait le même point d'ébullition. Il était donc intéressant de reprendre l'étude du glycol hexaméthylénique. Le meilleur moyen de préparer ce dernier consiste à décomposer en solution éthérée fixe le phénoxypropane iodé par le sodium, ce qui donne du diphénoxyhexane.

— Sur l'emploi des nitrates pour la caractérisation des vins de sucre. Note de M. Curtel.

Le procédé consiste à introduire dans le vin après purification ou à conserver dans le sucre de betteraves du nitrate de potasse dans la proportion de 1/1000. Ces proportions serviraient à révéler le sucrage du moût dès qu'il dépasserait 4 à 5 kilogrammes environ par hectolitre, car les nitrates n'existent pas dans les vins naturels.

— Sur quelques céphalopodes recueillis pendant les dernières campagnes de S. A. S. le Prince de Monaco (1901-1902). Note de M. Joubin.

— Sur deux nouveaux types d'Epicarides parasites d'un Cumacé et d'un Schizopode. Note de M. Jules Bonnier.

— Les Poissons du Paléocène belge. Note de M. Maurice Leriche.

Dans le Paléocène belge il existe trois formes ichthyologiques distinctes :

La *première* (la plus ancienne), constituée par un mélange de formes crétacées et calcaires, caractérise le Montien ; elle rappelle, avec des affinités tertiaires un peu plus accentuées, la forme ichthyologique du *Calcaire* à *Lithothamnium* du Bassin de Paris.

La *seconde* formée par un ensemble d'espèces essentiellement tertiaires et exclusivement marines est commune aux étayes Heersien et Landenien inférieur ; elle correspond à la forme ichthyologique du Thanétien des Bassins de Paris et de Londres, et à celle du Paléocène de Copenhague.

Enfin, la *troisième* franchement d'eau douce, offre, par la présence des genres *Amia* et *Lepidosteus*, un cachet américain remarquable. Elle caractérise le Landénien supérieur et correspond exactement à la forme ichthyologique du Sparnacien du Bassin de Paris.

— Note préliminaire sur la géologie de l'Ile d'Eubée. Note de M. Deprat.

— Sur des observations glaciaires faites en haute Maurienne dans l'été de 1902. Note de M. Paul Girardin.

— Sur les phénomènes de *pyrénolyse* dans les cellules de la glande hépato-pancréatique de l'*Eupagurus Bernardus*. Note de M. Launoy.

Le nom de *pyrénolyse* est attribué par l'auteur à un phénomène très visible dans les cellules de la glande hépatico-pancréatique de l'*Eugurus Bernardus*, qui consiste dans un ensemble de phénomènes constitués par la division du nucléole sans division nucléaire consécutive. la pulvérisation d'un ou des nucléoles de division, l'exode dans le caryoplasma des granulations internucléolaires ou la dissolution de ces granulations dans la substance fondamentale acidophyle du nucléole.

— Le dimorphisme sexuel organique chez les Gallinacés et sa variation avec le régime alimentaire. Note de M. Houssay.

— Sur la présence du saccharose dans les amandes et sur son rôle dans la formation de l'huile. Note de M. Vallée.

— Sur la formation de la pourpre de *Purpura Lapillus*. Note de M. Raphaël Dubois.

— Recherches snr l'influence des variations d'altitude sur les échanges respiratoires. Note de M. J. Tissot.

— Etude comparative de l'activité productrice du glycose par les muscles striés, le myocarde et les muscles lisses. Note de MM. Cadéac et Maignon.

— Sur le calcul de l'écrémage et du mouillage dans les analyses de lait. Note de MM. Louïse et Ch. Riquier.

Les auteurs de la présente note arrivent à la formule $1 - \mu = \frac{s'}{s} = \frac{c'}{c} = \frac{E' - b'}{E - b}$ pour le calcul du mouillage ; μ désigne le rapporteur entre le volume de l'eau mélangée au lait à la suite d'écrémage et le volume total du mélange E, b, c, s, f l'extrait, le beurre, les cendres, le sucre et la caséine contenues dans l'unité de volume avant falsification, et E', b', c', s', f', les poids analogues après la falsification. La valeur de μ étant connue, on compare le produit $b\,(1 - \mu)$ à la quantité b' qui lui est nécessairement inférieure ou égale ; si elle lui est égale, il n'y a pas écrémage, si elle lui est inférieure, il y a écrémage et l'on a :

$$\varepsilon > \frac{b(1 - \mu) - b'}{b(1 - \mu) - bb'}.$$

ε étant le rapport entre le poids du beurre enlevé par écrémage et le poids total du beurre primitivement contenu dans le lait

— Remarques sur l'origine de l'activité volcanique. Note de M. Stanislas Meunier.

L'auteur fait remarquer à l'Académie que la théorie de l'activité volcanique indiquée par M. Gautier, dans sa note sur la composition des fumerolles du Mont Pelé, est, dans ses grandes lignes, celle à laquelle il a été amené dans ses études à ce sujet et qu'il a développées dans ses leçons au Muséum et dans plusieurs ouvrages.

Séance du 19 janvier. — M. le Président rappelle que les amis, les élèves et les admirateurs de M. Brouardel lui ont offert une médaille et que la cérémonie qui eut lieu à cette occasion était présidée par M. le Ministre de l'Instruction publique, assisté du Vice-Recteur de l'Académie de Paris, du Directeur de l'Enseignement supérieur, des Doyens des Facultés et de plusieurs Membres de l'Institut. Il dit qu'il est heureux de voir rendre hommage au talent et au caractère d'un de ses collègues les plus aimés.

M. Brouardel répondant aux paroles du Président remercie en termes émus.

M. Bornet donne lecture d'une notice sur M. Sirodot, Membre correspondant de la Section de Botanique, décédé le 11 janvier. à l'âge de 77 ans.

M. Sirodot, sorti de l'Ecole normale supérieure, en 1852, après avoir été nommé professeur à des titres divers dans plusieurs Lycées, fut chargée, en 1860, du cours de zoologie à la Faculté des Sciences de Rennes. En 1867, il devint titulaire de la chaire, et en 1869, il fut nommé Doyen de la Faculté et en remplit les fonctions pendant 24 ans, jusqu'en 1895, époque à laquelle il prit sa retraite. Il se livra d'abord à des recherches de zoologie, puis il s'adonna à l'étude des organes unicellulaires. Un travail important de M. Sirodot est l'exploration qu'il a faite d'un gisement préhistorique de l'époque de l'*Elephas Primigenius* au pied du *Mont Dol*, situé dans l'arrondissement de Saint-Malo.

— Recherches sur les alcaloïdes des quinquinas, quinine et quinidine, par MM. Berthelot et Gaudechon.

Les recherches qui font l'objet de cette longue note ont pour objet l'étude thermochimique des alca-

loïdes du quinquina. Elles mettent en évidence les changements de constitution moléculaire de ces alcaloïdes à partir des premiers moments de leur précipitation.

— Sur quelques formules de cinématique utiles dans la théorie générale de l'élasticité, par M. P. Duhem.

M. Edmond Perrier est présenté en première ligne et M. Henri Paul Gervais en seconde ligne pour la chaire d'Anatomie comparée du Muséum, restée vacante par suite du décès de M. Filhol.

M. Lebeuf est présenté en première ligne et M. Féraud en seconde ligne pour la place de Directeur de l'Observatoire de Besançon, vacante par le décès de M. Gruey.

MM. Maurice Lévy et Bornet sont nommés Membres de la Commission du Prix Osiris.

— Les parois gravées et peintes de la grotte de la Mouthe formant de véritables panneaux décoratifs. Note de M. Emile Rivière

— Sur une matière colorante des figures de la grotte de la Mouthe. Note de M. Moissan.

Cette matière colorante noire est du peroxyde de manganèse.

M. le Secrétaire Perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance un volume de M. *Louis Couturat* intitulé : « Opuscules et fragments inédits de Leibnitz », extraits des Manuscrits de la Bibliothèque royale de Hanovre.

— Sur la réductibilité des équations différentielles. Note de M. R. Liouville.

— Sur les fonctions universelles du plan et des surfaces de Riemann. Note de M. Korn.

— Sur les surfaces qui se correspondent avec parallélisme des plans tangents et conservation des aires. Note de M. C. Guichard.

— Constation d'un champ tournant électromagnétique, produit par une modification hélicoïdale des stratifications, dans un tube à air raréfié. Note de M. Th. Tommasina.

— Sur une soi-disant réduction électrolytique du chlorate de potassium. Note de M. André Brochet.

Le fait signalé par MM. Bancroft et Burrows, de la réduction électrolytique du chlorate de potassium, n'est pas précisément en rapport avec ce titre, bien qu'il corresponde à la réaction apparente indiquée. Le chlorate de potassium, lui-même, est irréductible, et sa prétendue réduction est le résultat de l'action intermédiaire du cuivre métallique sur le chlorate de cuivre.

— Sur un mode de formation des phénols. Note de M. Bodroux.

On peut obtenir des phénols par l'action de l'air sur les composés organo-magnésiens préparés au moyen de dérivés bromés des hydrocarbures correspondants et du magnésium.

— Sur le dinitroacétate d'éthyle. Note de MM. Bouveault et Wahl.

Pour obtenir le dinitroacétate d'éthyle, on peut faire réagir l'acide nitrique fumant ordinaire sur le malonate acide d'éthyle. Il faut opérer de manière à ne pas dépasser 25 à 30° C. Le produit de la réaction est versé sur de la glace. Il se sépare une huile lourde qui est rassemblée à l'éther, puis lavée à l'eau et au carbonate de sodium. Cette huile est le bisanhydronitroacétate d'éthyle. Les liquides alcalins provenant du lavage au carbonate de sodium, sont traités par un acide, il se dépose une huile que l'on transforme en combinaison potassique au moyen d'une solution alcoolique de potasse, le sel est le dinitroacétate d'éthyle que l'on isole par un acide minéral. Le dinitroacétate d'éthyle constitue un liquide incolore très mobile, plus lourd que l'eau $D^{o}_{o} = 1{,}369$; il est doué de propriétés acides très énergiques.

— Influence de la nature du milieu extérieur sur l'état d'hydratation de la plante. Note de MM. Charabot et A. Hébert.

D'après cette note, l'addition d'un sel minéral au sol a pour effet d'accélérer la diminution de la proportion d'eau chez la plante. Ce sont les nitrates qui favorisent le plus la perte d'eau ; viennent ensuite les sulfates, les chlorures, enfin le phosphate disodique.

— Observations sur la théorie du cloisonnement. Note de M. Dangeard.

— Existence du crétacé inférieur en Argolide (Grèce). Note de M. L. Cayeux.

— Sur l'existence d'une kinase dans quelques champignons basidiomycètes. Note de MM. Delezenne et H. Mouton.

Les sucs de certains champignons, surtout de ceux qui sont réputés les plus toxiques, ajoutés à des sucs pancréatiques totalement inactifs vis-à-vis de l'albumine, sont capables de leur conférer un pouvoir digestif des plus évidents.

— Influence de la configuration stéréochimique des glucosides sur l'activité des diastases hydrolytiques. Note de M. Henri Pottevin.

Dans tous les cas où elle a pu être soumise au contrôle de l'expérience, la loi de Fischer : chaque diastase limite son action aux dérivés d'un même sucre, et parmi ceux-ci, aux homologues d'une même série α ou β, apparaît dégagée de toute contradiction.

— L'aldéhyde acétique dans le vieillissement et les altérations du vin. Note de M. Trillat.

L'aldéhyde acétique semble, d'après cette note, jouer un rôle important dans les diverses modifications du vin, qu'il s'agisse de son vieillissement ou de son altération.

— Puissance bactéricide comparative de l'arc électrique au fer et de l'arc ordinaire. Note de MM. Alfred Chatin et S. Nicolau.

— Recherches sur la toxicité du ksopo ou tanghin de Ménabé (poison des Sakalaves). Note de M. Lucien Camus.

L'extrait alcoolique de ksopo est un poison violent qui agit d'une façon prédominante sur le système nerveux et le cœur.

— L'origine des perles chez le Mytilus gallo-provincialis. Note de M. Raphaël Dubois.

— M. le Capitaine du Génie, J. Vernier, adresse à l'Académie une : « Note au sujet des circonstances de la destruction de la ville de Saint-Pierre, le 8 mai 1902. »

— M. Saignes adresse une note relative à un procédé de préparation de la solution d'hypobromite de soude.

Séance du 26 janvier. — Recherches sur les alcaloïdes du quinquina : cinchonine, cinchonidine et cinchonamine. Note de MM. Berthelot et Gaudechon.

Cette note est la suite de celle publiée dans la précédente séance et a pour objet l'étude thermochimique des alcaloïdes du quinquina.

— Sur quelques fonctions et vecteurs de point dans le mouvement d'un fluide. Note de M. Paul Appell.

— Sur la réductibilité des équations différentielles. Note de M. Paul Painlevé.

— Théorie de l'absorption de la lumière par les cristaux symétriques. Note de M. J. Boussinesq.

— Sur la déviabilité magnétique et la nature de certains rayons émis, par le radium et le polonium. Note de M. Henri Becquerel.

— Sur l'emploi d'un fil télégraphique pour l'inscription des tremblements de terre et la mesure de leur vitesse de propagation. Note de M. G. Lippmann.

— Résultats principaux obtenus en 1902 sur les vitesses radiales des étoiles. Causes d'erreurs spéciales à ces recherches. Note de M. Deslandres.

— Sur les deux dernières comètes. Note de M. Perrotin.

Sur la quatrième campagne de la Princesse Alice. Note du Prince Albert de Monaco.

MM. Maurice Lévy, Darboux, Mascart, Roux, Chauveau, Berthelot sont nommés membres de la Commission chargée de préparer une liste de candidats pour la place d'Asssocié étranger, vacante par suite du décès de M. Wirchow.

— M. le Secrétaire perpétuel signale un volume intitulé : « Joannis Bolyai in memoriam, Regia litt : Universitatis hung. Claudiopolitana. »

— Les éruptions de nuages denses de la Montagne Pelée. Note de M. Lacroix.

— Eléments de la comète Giacobini (1902 *d*). Observations de la comète Giacobini (1903 *a*) faites à l'observatoire de Besançon par MM. Brück et Chofardet.

— Sur les systèmes différentiels réguliers. Note de M. Ch. Riquier.

Condition du choc dans le problème restreint des trois corps. Note de M. Lévi-Civita.

— Sur la radio activité induite et sur l'émanation du radium. Note de M. P. Curie.

— Sur la micrographie des aciers au nickel. Note de M. Léon Guillet.

Le tableau suivant résume la classification à laquelle conduisent la microstructure et la teneur en carbone des aciers au nickel.

Classe	Caractéristiques micrographiques	Aciers à 0,120 de carbone	Aciers à 0,350 C.	Aciers à 0,900 C.
1	Fer α + perlite (ou cémentite + perlite)	de 0 à 10 % de Ni	de 0 à 7 %	de 0 à 5 %
2	Fer α + martensite	de 10 à 15 % de Ni	de 7 à 12 %	de 5 à 10 %
3	Martensite + fer γ	de 15 à 27 % de Ni	de 12 à 25 %	de 10 à 15 %
4	Fer γ	pour une teneur en Ni > 30	> 25	> 15

En outre, on peut classer les aciers au nickel de la façon suivante pour les aciers doux :

De 0 à 10 % de nickel.	Aciers semblables aux aciers ordinaires.
De 10 à 15 % »	Aciers durs formés de martensite et de ferrite.
De 15 à 21 % »	Aciers très durs formés surtout de martensite et d'un peu de fer γ
De 21 à 27 % »	Aciers de dureté atténuée formés de martensite et de fer γ en quantité assez importante. Ces quatre premiers groupes comprennent les aciers à haute limite élastique.

Teneur en nickel supérieure à 27 %. Aciers à basse limite élastique.

— Sur l'existence de superoxydes électrolytiques de plomb, de nickel et de bismuth. Note de M. A. Hollard.

Il résulte de cette note que le facteur analytique 0,866 employé dans les analyses électrolytiques du plomb est trop grand et qu'il se dépose à l'anode outre le bioxyde PbO^2, des oxydes plus oxygénés que PbO^2 ; 2° que la proportion de ces oxydes supérieurs est d'autant plus grande que la concentration du plomb dans le bain est plus petite. Le nickel et le bismuth présentent des phénomènes analogues.

— Sur les équilibres qui se produisent entre le cuivre, le silicium et le manganèse, et sur le siliciure de manganèse Si^2Mn. Note de M. Lebeau.

L'auteur appliquant la méthode qu'il a déjà indiquée pour la préparation de différents siliciures au moyen du siliciure de cuivre, a obtenu le siliciure Si^2Mn.

— Sur deux acides phosphorés dérivés de la méthyléthylcétone. Note de M. Marie.

La méthyléthylcétone ne fournit pas avec PO^2H^3 l'acide dicétonique correspondant à l'acide dioxyisopropylphosphoreux ; on obtient simplement l'acide monocétonique $PO^2H^3CH^3COC^2H^5$, et par oxydation l'acide oxyphosphinique $PO^3H^3CH^3COC^2H^5$. Ces deux acides constituant les deux homologues supérieurs des acides oxyisopropylhypophosphoreux et oxyisopropylphosphiniques.

— Sur un nouveau phénol diiodé. Note de M. Brenans.

Ce nouveau phénol diiodé $OHC^6H^3I^2$ (1. 3. 5) a été préparé au moyen du diazo de l'orthonitraniline diiodée obtenue par la réduction du nitrobenzène diiodé. Ce corps fond à 103-104° et cristallise en aiguilles incolores, son éther étylique fond à 29-30° C. Son éther acétique fond à 79°.

— Sur le pouvoir rotatoire des éthers homologues du bornéol, de l'isobornéol et de l'acide camphocarbonique. Note de MM. Minguin et de Bollemont.

Les éthers isobornyliques, malgré certaines exceptions plutôt apparentes que réelles, obéissent à la loi de Tchügaeff ainsi formulée : « Le pouvoir rotatoire *moléculaire* $M_D = \alpha_D + M$ reste constant dans une même série homologue, à partir d'un certain terme de cette série. Les exceptions observées proviennent de ce que le pouvoir rotatoire va en diminuant, depuis le bornéol régénéré du valérianate, jusqu'à celui du valérianate. Pour les éthers camphocarboniques, la constance n'est pas à comparer à celle des éthers du bornéol ; il semble que la cause en soit à la formation d'isomères dans la préparation d'éthers camphocarboniques. Ici encore, la double liaison n'a pas beaucoup d'influence.

— Sur la chloruration des carbures aromatiques substitués par le chlorure plombique ammoniacal. Note de MM. Seyewetz et Trawitz.

Conclusion : 1° Le benzène monochloré est difficilement attaqué à sa température d'ébullition ou en tubes scellés, même vers 210° par le chlorure plombicoammoniacal. Le benzène bromé et le benzène iodé donnent des dérivés chlorobromés et chloroiodés.

2° Avec les homologues du benzène déjà chlorés dans le noyau aromatique, il ne se produit pas de nouvelle substitution dans ce noyau, mais bien dans la chaîne latérale, que celle-ci soit ou non déjà chlorée.

3° Dans les carbures aromatiques à chaîne latérale seulement substitués dans cette chaîne par un halogène, la substitution s'y continue sans que le noyau aromatique soit attaqué.

4° La présence de groupes nitrés semble empêcher la chloruration par le chlorure plombicoammoniacal.

— Recherches sur les acides α-β-diméthylglutariques. Note de M. Blaise.

La condensation du cyanacétate d'éthyle sodé, d'une part avec le tiglate d'éthyle et d'autre part avec l'angélate d'éthyle, a donné deux acides α-β-diméthylglutariques identiques, fusibles à 82-83° et qui diffèrent de l'acide $C^7H^{12}O^4$ obtenu en partant du bromopivalate d'éthyle.

— Préparation et propriétés de l'hexanediol 1 : 6 ou glycol hexaméthylénique et de ses principaux dérivés. Note de M. l'abbé Hamonet.

Pour préparer le glycol hexaméthylénique, on part du diphénoxyhexane que l'on transforme en hexane diiodé, diacétine et saponifie. L'hexane diiodé s'obtient en traitant à 120° du diphénoxyhexane par de l'acide iodhydrique en solution concentrée. Ce corps est un liquide incolore distillant à 163° sous 17 millimètres. Il cristallise en aiguilles fusibles à 9°5. La diacétine se prépare en faisant réagir l'hexane diiodé en solution acétique sur l'acétate d'argent. L'éther fond à + 5°, distille à + 262° sous 765 millimètres. Densité à + 18° = 1,017. Saponifiée, la diacétine donne naissance à l'hexaméthylène glycol. Ce dernier est blanc, soluble dans l'eau, fond à 42°, distille à 152° dans le vide sous 17 millimètres, soit dans l'air à 254° sous 767 millimètres. Le dibenzoate fond à 56°, le dicarbonilate à 171 : 172°.

— Contribution à la physiologie de l'oreille interne. Note de M. Marage.

— Cycle évolutif des tissus privés de leurs rapports intimes avec les nerfs. Note de M. Alberto Barbieri.

Il paraît résulter de cette note que les nerfs jouent un rôle actif et considérable dans l'évolution morphologique et dans l'évolution chimique de tous les tissus.

— Sur l'ovule et la fécondation des Asclépiadées. Note de M. Paul Dop.

— Contribution à l'étude de l'épiplasme des Ascomycètes. Note de M. Guilliermond.

— Sur une grotte ossuaire près Châteauneuf-les-Martigues. Note de MM. A. et Ch. Cotte.

— Sur l'existence d'une communication directe entre les bassins parisien et belge à l'époque yprésienne. Note de M. Maurice Leriche.

— Sur les euphotides à chloritoïde, trouvées dans l'erratique des environs de Genève. Note de MM. Duparc et Loup.

— Sur les laccolites du flanc nord de la chaîne du Caucase. Note de Mlle Vera Dervis.

— Sur une gravure du Mas d'Azil. Note de M. Edouard Piette.

— MM Léon Labbé et Tannery sont présentés en première et deuxième lignes pour la place d'Académicien libre, devenue vacante par le décès de M. Damour, puis viennent en troisième ligne, par ordre alphabétique, MM. Carpentier et Gréhant.

Séance du 2 février. — Présentation de son Mémoire sur les Ochnacées, par M. Van Tieghem.

— Contribution à l'histoire de l'homme fossile. Note de M. Albert Gaudry.

D'où sont venus les hommes de l'époque chaude de la période quaternaire ? Il faut renoncer à chercher leurs ancêtres dans les terrains tertiaires du pays car toutes les annonces d'hommes tertiaires ont été reconnues inexactes.

Peut-être viennent-ils des régions chaudes, de l'hémisphère austral. Mais rien ne nous avait apporté des preuves à l'appui d'une pareille supposition. L'étude faite par M. le Dr Verneau sur deux sujets humains découverts à Menton l'ont conduit à cette conclusion que leurs crânes, dans la partie supérieure, ont le caractère des hommes des races élevées et que, dans leur partie inférieure, ils ont le prognathisme des races inférieures. L'examen de leur dentition démontre qu'il y a une différence entre la forme allongée des mâchoires de l'homme de Menton avec la forme raccourcie, arquée des mâchoires de l'Européen actuel ; leur disposition est la même que chez l'Australien. Si au lieu de regarder la mâchoire en dessus, on la considère de profil, on voit que le menton est droit chez le fossile, comme chez l'Australien, au lieu qu'il forme une avance chez l'Européen actuel ; ce qu'on appelle un *menton en galoche* n'est pas un défaut de physionomie, c'est un indice de supériorité, chez l'homme de Menton, les dents sont, comme chez l'Australien, plus grandes que chez l'Européen actuel.

La diminution des dents inférieures de l'Européen actuel a pour conséquence que le cinquième denticule disparaît à la seconde et à la troisième arrière-molaire, tandis qu'il persiste chez l'homme de Menton comme chez l'Australien. A la mâchoire supérieure de l'Européen actuel, la seconde et surtout la

troisième arrière-molaire sont également moins allongées que chez l'Australien et l'homme de Menton; dans le fossile, le développement des dents de sagesse aux deux mâchoires est remarquable. Sans tirer des conclusions définitives de ce cas isolé, on peut supposer toutefois que nos ancêtres descendent d'hommes semblables aux indigènes des régions australiennes.

— Le cœur des tuberculeux. Note de MM. Bouchard et Balthazard.

En résumé, conformément à l'opinion souvent exprimée, mais non démontrée, la petitesse du cœur prédispose à la tuberculose.

— Sur l'absorption de la lumière : 1° par les cristaux symétriques; 2° par certains milieux dissymétriques tels que les corps naturellement isotropes solides ou fluides, sensibles au magnétisme et qu'on soumet à son action. Note de M. J. Boussinesq.

— Sur la dernière comète. Note de M. Perrotin.

— Expressions algébriques approximatives des transcendantes logarithmiques et exponentielles. Note de M. J. A. Normand.

— Sur la viscosité en un milieu vitreux. Note de M. Duhem.

— Sur la polarisation des rayons X. Note de M. Blondlot.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la mort de M. Reboul, décédé à Marseille le 23 janvier dernier.

— M. Léon Labbé est élu académicien libre par 36 suffrages contre 15 attribués à M. Tannery, 14 à M. Carpentier et 10 à M. Bigourdan. MM. Bigourdan et Paiseux sont désignés pour la place de Membre du Bureau des Longitudes, vacante par suite du décès de M. Faye.

— M. Marx présente la quatrième partie de son Mémoire sur l'éther, principe universel des forces.

— M. Eug. Ferron adresse un « Essai de solution complète du problème de l'équilibre d'un corps rigide, présentant deux points fixes ».

— M. S. Odier présente un « Essai de perfectionnement du système musical.

M. le Secrétaire perpétuel signale trois nouveaux volumes de l'*International catalogue of scientific littérature* et le tome II des *Œuvres complètes* de J.-C. Galissard de Marignac.

— Remarques à propos d'une note de M. Ch. Oberlin sur les « Tirs des fusils contre la grêle », par M. Mascart.

— Observations de la Comète 1903 (*a*) faites à l'Observatoire de Lyon. Note de MM. J. Guillaume et G. Le Cadet.

— Eléments provisoires de la nouvelle Comète Giacobini (a 1903). Note de M. G. Fayet.

Observations du soleil faites à l'Observatoire de Lyon pendant le 4[e] trimestre 1902. Note de M. Guillaume.

— Sur une bande rectiligne de Jupiter anormalement oblique à l'équateur observée en décembre 1902 et janvier 1902. Note de M. Amann.

— Sur les groupes de substitutions. Note de M. G. A. Miller.

— Sur les couples actifs des permutations. Note de M. Desiré André.

— Sur l'approximation les uns par les autres des nombres formant un ensemble dénombrable. Note de M. Emile Morel.

— Sur les glissements dans les fluides. Note de M. Hadamard.

— Influence réciproque de deux oscillateurs voisins. Caractère particulier des discontinuités. Note de M. Marcel Brillouin.

— Nouvelles recherches sur la dilatation au nickel. Note de M. Ch. Ed. Guillaume.

L'étude d'une anomalie négative de dilatation des aciers au nickel a conduit à la découverte d'un alliage se dilatant dix fois moins que le platine. En poursuivant les recherches sur cette anomalie, on a reconnu que la dilatation des alliages de fer et de nickel dépend des corps étrangers, tels que le manganèse, le carbone ou le silicium dont ils contiennent toujours une petite quantité, nécessaire à leur traitement métallique. Cette action est surtout sensible dans la région de très faibles dilatations, c'est-à dire entre 35 et 36 °/₀ de nickel. Toutefois la suppression des éléments étrangers ne peut dépasser une certaine limite, sinon on n'obtient plus que des alliages non forgeables. En outre, toutes les circonstances de la coulée et du traitement ultérieur de l'alliage peuvent aussi influer sur le résultat final et ce n'est qu'en les étudiant minutieusement que l'on est parvenu à abaisser les dilatations sensiblement au-dessous des valeurs précédemment indiquées. En accumulant toutes les circonstances favorables on est arrivé à produire un alliage à variation thermique si faible qu'elle est à peine mesurable avec certitude. Un fil fait avec cet acier, et ayant 1 kilomètre de longueur, se contracterait, en passant de 0° à 20° d'une quantité inférieure à 0,4 mm.

Des expériences faites sur des alliages variant de 48,7 à 70,3 de nickel montrent, pour les coefficients vrais de dilatation à 20°, une marche très régulière; ces nouveaux coefficients prouvent que l'anomalie précédemment constatée est unique et disparaît complètement à la température ordinaire pour une teneur en nickel comprise entre 50 et 70 °/₀.

— Sur l'éthérification de la mannite par l'acide phosphorique. Note de M. Carré.

Conclusions : 1° Il y a départ d'eau avant que l'éthérification ne soit commencée, ce qui semble indiquer une déshydratation de la mannite elle-même sous l'influence de l'acide phosphorique; 2° La vitesse d'éthérification du mélange équimoléculaire est beaucoup plus faible que celle caractéristique des alcools primaires. Le sel d'éther formé lorsqu'on prolonge l'action de la chaleur n'a pu encore être isolé. Dans aucun cas on n'a constaté la formation d'un éther non salifiable.

— Sur la signification des expériences faites en ballon sur les échanges respiratoires. Note de M. Tissot.

— Contribution à la morphologie des ligaments accessoires de l'articulation temporo-maxillaire. Note de M. J. Chaine.

— Sur la présence des formations ergastoplasmiques dans l'épithélium folliculaire des oiseaux. Note de M[lle] Loyez.

— Observations sur la genèse des cellules géantes. Note de M. Babès.

Les cellules vivantes ne sont pas autre chose que des modifications de bourgeons d'origine vasculaire.

— Rapport du poids du foie à la surface totale de l'animal. Note de M. Maurel.

Qu'il s'agisse de différents âges ou des différents variétés d'une même espèce animale, il y a un rapport constant entre le poids du foie et la surface cutanée.

— Observations sur le *Monas vulgaris*. Note de M. Dangeard.

— La loi de Mendel et les caractères constants des hybrides. Note de M. Hugo de Vries

La loi de Mendel s'applique aux caractères dits de variété, tandis que les caractères spécifiques vrais donnent dans leurs croisements des caractères d'hybrides constants. Les espèces ordinaires suivent en même temps ces deux types, l'un pour ses qualités progressives, l'autre pour ses qualités régressives et dégressives.

— Sur la structure comparée du bourrelet dans les plantes greffées. Note de M. Lucien Daniel.

Le bourrelet de la greffe même faite entre plantes aussi semblables que possible, présente une énorme variété qui explique les résultats contradictoires obtenus par divers expérimentateurs et montre que l'on n'est jamais sûr, dans le greffage, de reproduire avec certitude un résultat donné.

— Sur la végétation dans des atmosphères riches en acide carbonique. Note de M. Demoussy.

1° Les gaz dégagés par la terre et le fumier sont favorables à la végétation.

2° Les plantes peuvent profiter à un très haut degré de la présence de faibles excès d'acide carbonique dans l'atmosphère qui les baigne. Telles sont les principales conclusions que l'on peut tirer de cette note.

— Sur les roches granitiques et les terrains cristallophylliens du massif des Beni-Toufout entre El-Milia et Collo (Algérie). Note de M. Termier.

Les roches cristallophylliennes des Beni-Toufout appartiennent toutes à l'Eocène. On y voit des micaschistes, des schites siliceux, des marbres blancs (identiques à ceux du Filfila), et des roches formées de grenat et de pyroxène.

— Existence du Jurassique supérieur et de l'infracrétacé dans l'île de Crète. Note de M. L. Cayeux.

— Sur les quantités de phosphore contenues dans les farines. Note de M. Balland.

En France, 1 kilog de pain à 35 °/₀ d'eau contient.

	P	P^2O^5
Pain de munition avec farine blutée à 80 °/₀	1,04	2,47
» » » » » 70 °/₀	0,91	2,16
Pain des hôpitaux de Paris	0,85	1,95
Pain des boulangeries civiles	0,53	1,23
	0,78	1,82

De semblables écarts existent pour l'azote ; ils justifient les doléances des boulangers, qui se plaignent d'avoir des farines de moins en moins panifiables.

— M. Fraichet adresse une note sur la « variation de la réluctance d'un barreau d'acier soumis à la traction.

— M. Ambroise Dubois adresse : « Une théorie rationnelle de la vision ».

— M. C. Potrat adresse une note sur l'emploi des sels de cuivre contre le peronospora.

— M. J. M. Rixens adresse une note sur l'énergie humaine.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Dissolution du précipité de soufre dans les bains de teinture des colorants soufrés.

Pli cacheté n° 644, déposé le 23 mai 1902, ouvert dans la séance de novembre 1902.

Par **M. Ed. Justin-Mueller.**

Certains colorants soufrés, nous pouvons dire presque tous, ont l'inconvénient de former à la surface du bain de teinture un précipité plus ou moins prononcé de soufre, lait de soufre.

Ce précipité, surtout lorsqu'il est abondant, s'attache à la matière à teindre et ne peut être enlevé de cette dernière que par un lavage énergique et prolongé.

L'inconvénient cité se fait principalement sentir lorsqu'on teint des tissus au jigger.

Je suis arrivé à dissoudre ce précipité en ajoutant au bain de teinture du *sulfite de soude* légèrement alcalin, la quantité dépend du colorant employé, soit du précipité qui se forme.

Par kilogramme de Noir immédiat NG, il faut, par exemple, d'abord 750 grammes sulfure de sodium cristallisé pour la dissolution, puis la quantité de *sulfite légèrement alcalin* correspondant à 750 grammes de *bisulfite de soude* à 38-40° Bé.

Cette addition empêche en même temps la formation nouvelle de lait de soufre (précipité de soufre), soit le dissout à mesure de sa formation.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 10 décembre 1902

Gravures en hachures de 27 et 40 au millimètre pour rouleaux de calandres. — A propos de cette question, dont le comité s'est occupé dans la séance du 8 octobre, M. Dépierre présente, dans une lettre datée du 21 novembre, quelques observations qui, d'accord avec l'auteur, seront consignées dans le procès-verbal de l'une des prochaines séances.

Jaune de chrome. Action des rayons solaires et affaiblissement consécutif du tissu en certains cas. — M. Dépierre adresse au comité la réclamation suivante :

Lettre de M. Dépierre, du 29 novembre 1902

« Dans la traduction libre de *La toile peinte à l'Exposition*, M. Hartmann, je crois, a mis une note déclarant erreur ce que je disais, savoir que les jaunes s'amélioraient à l'exposition solaire. Il prétend, au contraire, qu'ils brunissent. Peut-être a-t-il confondu avec les oranges séchés au tambour qui, momentanément, augmentent de couleur pour revenir à leur teinte primitive étant froids.

« J'en ai écrit à M. Ch. Steiner, et comme vous le voyez par sa lettre, il désire que je proteste.

« Je l'ai fait directement chez M. Buntrock, mais, comme il est question du *Bulletin de la Société industrielle* et que la lettre de M. Steiner contient une observation intéressante, ne serait-il pas le cas de faire une rectification dans nos procès-verbaux en la publiant. »

Extrait de la lettre de M. Charles Steiner

« . . . . . . comme c'est moi, bien plus que vous, qui suis pris à partie dans la traduction de votre ouvrage par M. Hartmann, je tiens particulièrement à ce que vous protestiez contre ses allégations.

« Je maintiens et affirme tout ce que vous dites : *Bulletin de la Société industrielle*, 1901, page 364,
« ligne 28. Tout le monde, chez moi, peut vous dire que j'expose mes meubles enluminés avec couleurs
« enlevage, sur le pré, généralement, pendant 20 heures ensoleillées au moins (2 journées), et que
« jamais le jaune n'a bruni. »

« A titre d'observation intéressante j'ajouterai ceci : lorsque le soleil vient à donner sur le jaune de chrome (enlevage) *mouillé*, et le sèche, le tissu se trouve corrodé. — Aussi, quand ces articles se trouvent sur le pré, et qu'il survient un peu de pluie, on les ramasse immédiatement et on les rentre au séchoir. Par la même raison, je ne les étends sur le pré qu'après que la rosée est séchée, le matin, et c'est pour cela que je n'ai jamais de journées d'exposition de plus de 10 heures. Avant que j'eusse eu découvert cette particularité — il y a 25 ans — j'ai eu des marchandises fortement corrodées, et nous n'osions plus exposer les couleurs d'enlevage sur le pré ; mais, c'était pour cette raison et pas parce que le jaune brunissait. »

Histoire documentaire du XIXe siècle. — M. Henri Schmid appelle l'attention du comité sur deux inexactitudes relevées par lui dans l'*Histoire documentaire du XIXe siècle.*

La première concerne l'huile pour rouge et l'origine de son apparition sur le marché.

Cette question est renvoyée à l'examen d'une commission composée de MM. Brandt, Dépierre, Alb. Scheurer, Henri Schmid, Stamm, F. Weber et Alph. Wehrlin.

La seconde concerne la fabrication noir d'aniline, orange de plomb et rouge teinture en fleur de garance.

Voici la proposition de M. Schmid, que le comité approuve : *Histoire documentaire du XIXe siècle*, page 329 :

« Monsieur Camille Kœchlin arrivait, en 1869-71, à associer le chromate de plomb à du rouge et du
« noir teints en fleur de garance ou accompagné de noir d'aniline », est à rectifier ainsi :

« L'association du chromate de plomb au rouge et au noir teints en fleur de garance date déjà de
« l'année 1865, tandis que l'article chromate de plomb accompagné de rouge garance et de *noir d'aniline*
« tombe dans les années 1869-1870. »

Enlevage bleu d'Indanthrène sur tanin. — *Réserve blanche sous bleu d'Indanthrène.* — M. Aug. Romann donne lecture de son rapport sur les plis cachetés N°s 1297 et 1302 de M. Tigerstedt concernant ces deux questions :

Le comité vote l'impression au Bulletin des plis de M. Tigerstedt et du rapport de M. Aug. Romann.

Alun d'origine végétale. — M. Félix Driessen adresse quelques cristaux d'alun et des échantillons de plantes de l'île de Java qui contiennent de l'alumine.

Réserves de couleurs azoïques sous bleu d'indigo vapeur, par M. Ed. Colli. — Le secrétaire donne lecture du rapport de M Jules Brandt sur ce travail.

Le comité vote l'impression au Bulletin de la note de M. Colli, suivi du rapport de M. Jules Brandt.

Sulfoléate d'ammoniaque. — M. Weber mentionne une application qu'il a faite du sulfoléate d'ammoniaque, dès l'année 1874, dans la maison Hæffely, à Pfastatt, à l'avivage des mordants d'alumine par vaporisage après leur teinture.

Cette note est renvoyée à la commission nommée au cours de la présente séance pour l'examen de la question des huiles pour rouge.

CORRESPONDANCE

Bordeaux, le 3 février 1903.

Monsieur le Directeur,

Il y a cinq ans, M. Berthelot publiait *Thermochimie* ; la préface de cet ouvrage était une réfutation d'un livre que j'avais antérieurement donné ; bien que ni mon nom, ni le titre de ce livre n'eussent été cités par M. Berthelot, je crus devoir riposter à cette critique. Ma réponse parut, en 1897, dans la *Revue des questions scientifiques* de Bruxelles ; l'hospitalité des *Annales de chimie et de physique* ne me fut pas refusée ; je n'avais pas eu l'inconvenance de la solliciter.

Aujourd'hui vous reproduisez cet article en tête de la 734e livraison du *Moniteur Scientifique*.

Je ne vous ai aucunement autorisé à rééditer cet écrit ; vous n'avez pas pris mon avis ; vous ne m'avez même pas averti Je n'ai pas connu vos intentions ; je n'ai connu que le fait accompli.

J'ajoute que si vous aviez sollicité mon consentement, je me serais vu dans l'obligation de vous le refuser. En 1897, j'ai jugé que mon droit et mon devoir étaient d'écrire ces pages ; aujourd'hui, je juge que mon droit et mon devoir sont de ne les pas reproduire.

Je compte sur votre loyauté pour insérer cette lettre en tête de la prochaine livraison du *Moniteur Scientifique*.

Croyez, Monsieur le Directeur, à mes sentiments dévoués,

P. Duhem.

Voici notre réponse :

Paris, 5 février 1903.

Monsieur,

Votre lettre n'avait pas besoin d'être recommandée pour que je la publie dans le prochain numéro du *Moniteur*, suivant votre désir.

J'ai fait paraître votre critique si remarquable, ainsi que j'aurais pu redonner sur le même sujet une démonstration d'Helmholtz.

Elle appartient à l'histoire scientifique du XIXe siècle, comme un résumé parfait de la condamnation du principe du travail maximum.

Je ne croyais pas du reste vous être désagréable en la mettant sous les yeux des lecteurs du *Moniteur Scientifique*.

Veuillez croire, Monsieur, à mes sentiments dévoués,

Dr G. Quesneville.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SEPTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 736 AVRIL **Année 1903**

HISTORIQUE DE LA FIXATION DE L'AZOTE GAZEUX ATMOSPHÉRIQUE PAR LE SOL ET LES VÉGÉTAUX

A PROPOS D'UN LIVRE RÉCENT DE M. MARCELIN BERTHELOT (1)

Par **M. Laurent Naudin**

I

> Toutes les fois qu'on le peut faire, il est utile de montrer les liaisons des faits nouveaux avec les faits antérieurs de même ordre. Rien de plus satisfaisant que de pouvoir suivre une découverte dès son origine jusqu'à ses derniers développements.
>
> (L. Pasteur. *Mémoire sur la fermentation alcoolique*, p. 51.)

Il n'est point de problème qui ait donné lieu depuis cent ans à des recherches plus nombreuses que celui des origines de l'Azote et du mode d'assimilation de ce corps simple par les végétaux.
Mais, depuis environ vingt ans, l'étude des sources de l'Azote assimilé par les plantes est entrée dans une voie nouvelle et féconde en résultats; nous voulons parler de la fixation de l'Azote gazeux atmosphérique par les plantes.

Abstraction faite des preuves, désormais certaines, fournies depuis Boussingault et Schloesing de l'assimilation de l'Azote par les nitrates, les sels ammoniacaux et l'ammoniaque aérienne, la question à résoudre était celle ci : *L'azote libre de l'air peut-il être utilisé pour la nutrition des végétaux?*

Puisqu'il est démontré que par des actions chimiques lentes mais constantes, de l'Azote libre ou à l'état d'ammoniaque se dégage du sol, il s'en suit nécessairement que par d'autres actions, de l'Azote libre, en quantité à peu près égale, est engagé dans de nouvelles combinaisons.
S'il en était autrement les composés azotés auraient disparu depuis longtemps de la terre.

« C'est, comme le dit Hellriegel, la tâche de la Science de prouver que ces échanges ont réellement « lieu, et d'expliquer comment et sur quelles quantités ils s'opèrent. »

Cette question présente donc un intérêt de premier ordre; car s'il existe des procédés naturels par lesquels les combinaisons azotées sont formées sans notre intervention, à l'aide de l'Azote gazeux, cela équivaut à dire que des aliments azotés sont offerts à l'agriculture sans frais et sans risques d'épuisement.

L'azote circulerait ainsi en combinaison dans le monde organique et à l'état d'élément dans l'atmosphère; et dans cette circulation la perte de l'Azote en agriculture serait au moins réparée si ce n'est compensée avec bénéfices.

Cette question a été de la part de M. Marcelin Berthelot l'objet de nombreux travaux publiés depuis 1877 sous forme de notes à l'Institut et de mémoires très touffus dans les périodiques

(1) *Station de chimie végétale de Meudon* 1883-1899. *Chimie végétale et agricole*, 4 vol., Masson, 1899.

scientifiques. Quelques uns de ces mémoires occupent jusqu'à 200 pages dans les *Annales de Chimie et de Physique*; c'est dire l'importance attachée par ce chimiste à la solution du problème.

En vue de ces recherches, M. Marcelin Berthelot avec l'appui du Parlement et du Ministère de l'Instruction publique a fondé, en 1883, à Meudon, un laboratoire de Chimie végétale qui n'est — il le dit du moins — qu'une annexe du Collège de France.

Il y a trois ans (1899) M. Marcelin Berthelot a jugé que :

« Le moment était venu de réunir dans une publication unique ces mémoires disséminés de façon à « en montrer l'ensemble et le système coordonné. Cette publication, en 4 volumes, a pour titre : *Sta-* « *tion de chimie végétale de Meudon*, 1883-1899. *Chimie végétale et agricole.* »

En raison même de l'importance attachée à ces recherches, de la notoriété de l'auteur de cet ouvrage, de ses revendications tranchantes, autoritaires, mais inexactes, il nous a semblé qu'un exposé impartial de la question ne serait pas mal accueilli de nos lecteurs.

Et d'abord quelles sont les revendications de M. Marcelin Berthelot ?

La préface du premier volume est très nette à cet égard (1) :

« La synthèse chimique, dit-il, a réalisé par le seul jeu des forces physiques et mécaniques dont « nous disposons, la combinaison artificielle du carbone de l'hydrogène et de l'azote ; elle a formé les « principes hydrocarbonés les plus simples et les plus importants, tels que les carbures d'hydrogène, « les alcools, les éthers et les corps gras ; les aldéhydes, les acides, les alcalis : nul, d'ailleurs, ne « doute aujourd'hui que tous les autres composés organiques ne soient fabriqués un jour ou l'autre « par l'art des laboratoires. Ces progrès, longtemps réputés impossibles, puis contestés au début, dans « leur portée ou dans leur réalité même sont définitivement accomplis et acquis à la science . . . .

. . . .

« C'est ainsi que j'ai effectué, par des méthodes générales, la synthèse des carbures d'hydrogène et « des alcools (2) bases de toutes les autres formations . . . .

« Le problème général des méthodes de synthèse des composés constitutifs des êtres vivants et des « corps qui en dérivent se trouve donc aujourd'hui résolu

« Mais la production des principes immédiats qui constitue la trame des organes s'y accomplit dans « des conditions fort différentes, en apparence du moins, de celles que nous faisons intervenir dans « nos synthèses.

« Elle a lieu à la température ordinaire, au sein de l'eau, ou de tissus imprégnés d'eau, sans l'inter- « vention sensible de réactions énergiques Bref, l'étude de ces formations constitue une question nou- « velle, non moins capitale que celle des synthèses de laboratoire et dont l'examen est lié étroitement « avec la connaissance de l'entretien de la vie et de sa génération même. . . . .

« J'ai signalé toute l'importance de la synthèse biologique ; je veux dire la synthèse opérée dans des « conditions compatibles avec les phénomènes naturels de la vie, et mieux encore dans les conditions « qui président à ces phénomènes. »

Puis M. Marcelin Berthelot expose la genèse de la fondation de son laboratoire de Meudon où :

« . . . Ont été exécutées une série d'observations et d'expériences sur la fixation de l'azote, la « marche générale de la végétation, l'examen de la terre végétale et l'étude de la formation des prin- « cipes immédiats des plantes. . . . .

« La portion fondamentale de ces expériences a roulé sur l'étude de la fixation de l'azote libre de l'at- « mosphère par la terre et par les végétaux sous l'influence des microorganismes contenus dans le sol « et sous l'action de l'électricité atmosphérique silencieuse.

« Les découvertes que j'ai faites à cet égard ont changé de fond en comble les idées reçues et ensei- « gnées par les savants les plus autorisés sur le rôle négatif de l'azote atmosphérique libre dans la vé- « gétation. Une révolution aussi profonde ne s'accomplit pas sans quelque résistance de la part des es- « prits accoutumés aux doctrines qu'elle veut renverser ; aussi a-t-elle suscité des discussions prolongées. »

« En effet, on enseignait partout, il y a quelques années, que l'azote libre de l'atmosphère ne joue « aucun rôle ni en végétation ni en agriculture. C'était la doctrine classique depuis trente ans, à part « quelques protestations isolées.

« A l'heure actuelle, cette doctrine paraît, au contraire, abandonnée de tous. Un si grand change- « ment dans l'opinion des savants a été provoqué par mes recherches poursuivies depuis 1883 et pu- « bliées depuis 1885 pendant sept années ; je les ai exécutées avec un enchaînement méthodique, une « variété d'expériences et une multiplicité de contrôle qu'il ne m'appartient pas d'apprécier. »

Soit, nous apprécierons. M Marcelin Berthelot nous expose alors ses recherches sur la fixation de l'Azote par les terres nues pourvues de leurs microbes et il énonce un fait important sur lequel, en particulier nous reviendrons à propos des études de Jodin (1862).

« . . . J'ai établi, en outre dit-il, par des cultures spéciales en milieu nutritifs et artificiels que « le développement des microbes fixateurs de l'azote est corrélatif de la décomposition de certains prin- « cipes organiques exempts d'azote.

(1) *Chimie végétale et agricole*, t. I, préface.

(2) Question résolue, non comme le prétendait à cette époque M. Marcelin Berthelot, mais en faveur de deux chimistes anglais : Faraday et Hennel. V. *Moniteur Scientifique*, p. 647 (1902).

« C'est ainsi que mes recherches en ont suscité d'autres qui en ont vérifié les résultats généraux en « même temps qu'elles conduisaient à d'autres découvertes originales.
« En premier lieu, à la suite de mes premiers travaux, l'influence des légumineuses sur la fixation « de l'azote affirmée depuis si longtemps par M. G. Ville qui n'avait réussi à convaincre personne, a « été retrouvée avec une signification imprévue par moi-même et par MM. Hellriegel et Wilfarth, « éclairés par mes découvertes antérieures sur les microbes du sol, et qui en ont aussitôt tiré parti « dans le cours de leurs propres recherches sur le mécanisme de l'assimilation de l'azote par les légu- « mineuses.

« J'avais montré que cette première fixation par le sol s'opère sous l'influence de certains microbes « de l'ordre des bactéries : MM. Hellriegel et Wilfarth, ainsi que MM. Bréal et Prazmowski ont confirmé « et précisé le rôle de ces microbes en tant que donnant lieu par leur parasitisme sur les racines des « légumineuses a une véritable symbiose ou vie commune aux bactéries de la terre et de la plante.
« L'ensemble et la concordance de ces découvertes ont constitué une doctrine nouvelle, relative au « fait fondamental de la fixation de l'azote libre de l'atmosphère par le concours des matières orga- « niques du sol et des êtres vivants.

« J'en réclame l'initiative, sans méconnaître toutefois, d'ailleurs, ni l'importance des travaux des « autres expérimentateurs, ni les points si intéressants qui restent à éclairer avec le concours du « temps : tout problème résolu dans la science en suscite de nouveaux et de plus étendus. »

Puis M. Marcelin Berthelot nous informe que l'action de l'électricité silencieuse sur le sol pour fixer l'Azote était inconnue avant lui (1).

Suit alors un résumé des trois autres volumes dont nous n'avons pas à nous préoccuper pour le moment ; nous ne retenons que la question spéciale relative à la fixation de l'Azote libre atmosphérique par le sol ou directement par les végétaux.

Cette question a été de la part de M Marcelin Berthelot, — nous l'avons déjà dit — l'objet de revendications telles qu'on ne pourra jamais, croyons-nous, en rencontrer un pareil exemple dans l'Histoire des Sciences.

La lecture du premier volume, celui-là seul qui nous occupera ici, nous a permis de constater un fait sur lequel nous devons l'avouer, nous étions d'avance à peu près fixé.

L'ensemble des matières traitées nous est modestement présenté comme étant l'œuvre personnelle du chimiste de Meudon.

Sauf deux ou trois travaux, sur lesquels il est impossible de faire le silence, on ne nous dit rien des antériorités pourtant intéressantes.

Vraiment les savants disparus, précurseurs de M. Marcelin Berthelot dans la question, ont droit à plus d'égards, d'autant plus d'égards que quelques uns d'entre eux ont publié des recherches très originales pour l'époque.

En tous cas, lorsqu'il s'agit des travaux d'autrui il nous est signifié, en termes non équivoques, qu'ils ne sont que des dérivés ou, si vous aimez mieux, des sous-produits du laboratoire de Meudon.

Cette méthode d'écrire l'histoire à la façon du père Loriquet A. M. D. G, nous a mis dans l'obligation de recourir aux notes et mémoires originaux qui, eux, disent la vérité.

Seuls ils peuvent nous éclairer sur la genèse et la filiation des idées ainsi que sur les droits et les mérites respectifs des savants qui ont travaillé à la question de l'Azote.

Autre remarque : Pas une note, pas un mémoire de M. Marcelin Berthelot qui ne soit précédé ou suivi d'impérieuses revendications de priorité dans ce goût par exemple :

« . . . Je suis heureux de voir que plusieurs savants se sont engagés dans la voie que j'avais « ouverte, et viennent aujourd'hui confirmer et étendre mes découvertes. . . . .
« . . . Ce sont des faits qui servent de base à la théorie des microbes du sol fixateurs de « l'azote ; théorie que j'ai introduite dans la science il y a quelques années. . . . .
« . . . Les découvertes que j'ai faites à cet égard ont changé de fond en comble les idées reçues. .
« . . . Le fait fondamental que j'ai découvert. . . . . La doctrine, ma doctrine. . . . .
« J'en réclame l'initiative . . . . etc., etc., etc. . . . . »

Cette réclame nous sera versée pendant quinze années de cent manières différentes et jusqu'à quatre fois dans une même note (1889).

Malheur à celui qui élève des doutes sur ses prétendus droits ! (M. Schloesing).

Malheur à celui qui lui dénie toute initiative dans la question ; celui-là est conspué ! (M. Petermann).

Cette répétition obsédante, inusitée en matière scientifique, éveille bientôt l'attention du lecteur le moins averti. De deux choses l'une : Ou M. Marcelin Berthelot a le droit de se poser en initiateur ? ou rien ne lui permet de prendre cette attitude « révolutionnaire » ? pour nous servir de ses propres expressions.

Dans le premier cas nul besoin de battre le rappel, le temps maître de tous, même de M. Marcelin Berthelot, se charge de sauvegarder ses droits.

(1) L'abbé Nollet s'en occupait déjà à la fin du XVIIe siècle.

Dans le second cas, malgré ses hautaines revendications, les choses prendront tranquillement, posément leur place ; les droits de chacun seront délimités nonobstant cette réclame assourdissante.

Nous venons de dire que le recours aux notes originales nous avait été imposé. En effet, au dépouillement de l'ouvrage de M. Marcelin Berthelot imprimé en 1899, c'est à dire vingt deux ans après la première note (1877), il nous est apparu que des changements nombreux avaient été opérés dans les textes de la première heure qu'on aurait dû nous présenter *ne varietur*.

Cet ouvrage, nous dit M. Marcelin Berthelot, doit « réunir dans une publication unique ses mémoires disséminés ». D'accord. Mais alors, ce chimiste n'avait pas le droit de fausser l'esprit de ses premières notes par des substitutions de mots qui voilent l'état de sa pensée en 1885.

Le lecteur, insuffisamment documenté, peut croire que sa « *doctrine* » était en 1885 ce qu'il nous la décrit en 1899.

Or M. Marcelin Berthelot sait, aussi bien que nous, que les travaux de MM. Hellriegel Bréal, Prazmowski, par exemple, ont singulièrement modifié sa manière de voir, vague et fumeuse de 1885.

Au reste nous allons le suivre pas à pas et nous pensons que cette étude faite avec impartialité, apportera quelque clarté sur l'initiative qu'il revendique avec tant de hauteur et de souverain mépris des droits d'autrui.

II

Nous avons dit, au début de cet article, qu'il importait de faire une distinction entre la nourriture azotée des plantes par l'intermédiaire des nitrates et des sels ammoniacaux et celle par assimilation de l'azote gazeux atmosphérique.

Nous écartons la première élucidée depuis Boussingault et Schloesing ; la seconde plus récente sera seule retenue dans cette étude historique.

La question de la fertilité de la terre est aussi vieille que le monde ; on s'était d'instinct, pour ainsi dire, préoccupé d'établir empiriquement les meilleures conditions culturales ; aussi avait-on rangé les plantes en épuisantes (graminées) et en améliorantes (légumineuses).

Depuis plus de deux mille ans les légumineuses étaient considérées comme faisant partie de cette dernière catégorie ; c'est dire qu'elles semblaient rendre le sol fertile lorsqu'elles l'avaient occupé quelque temps. On connaissait également l'influence de la jachère et de l'ameublissement sur la fertilité du sol.

Or, au moment où la composition de l'air fut connue (1775), on se demanda quel devait être le rôle de l'azote vis-à-vis des plantes.

Priestley et Ingen-Housz (1787) (1). — Priestley et Ingen-Housz crurent reconnaître une absorption d'azote par les végétaux sans toutefois donner des preuves sérieuses.

De Saussure (1801) (2). — Le physiologiste de Saussure par des recherches exactes sur l'absorption de l'acide carbonique de l'air par les plantes démontra l'échange de gaz entre le végétal et l'air.

Mais alors se posa aussi la question de savoir si l'azote, constituant l'élément principal de l'air, ne pouvait pas servir également d'aliment à la plante, notamment pour la production de leurs combinaisons azotées. Les mesures gazométriques le conduisaient à conclure à la non absorption de l'azote qui n'a, d'après lui, d'autre rôle que de tempérer les affinités trop vives de l'oxygène ; aussi chercha-t-il, dans le sol, la source des élements azotés des plantes.

Liebig et Boussingault (1838 1855). — Avec Liebig et Boussingault commence une ère nouvelle. Liebig (3) s'appuie sur des idées théoriques et conclut qu'il était impossible de faire entrer l'azote libre pour servir d'aliment au végétal ; mais il posa de suite en principe que :

« L'étoile polaire, de tout progrès en agriculture, est la connaissance des sources naturelles où l'on « peut puiser tout l'azote dont on a besoin. Peu importe, ajoute t-il, la forme sous laquelle l'azote « existe dans l'atmosphère, peu importe la forme sous laquelle il est absorbé par les végétaux ; ce qui « est incontestable c'est que les plantes qui croissent sans culture puisent leur azote dans l'air. »

L'ammoniaque était, d'après Liebig, la seule source de l'azote assimilable.

« Nous trouvons, dit-il, de l'azote dans tous les lichens qui poussent sur les basaltes et autres ro-« chers ; nous trouvons que nos champs produisent plus d'azote que nous ne leur en apportons dans « l'engrais Nous trouvons de l'azote dans tous les sols, dans tous les minéraux qui n'ont jamais été « en contact avec les substances organiques. De tous ces faits ressort la conclusion que c'est l'ammo-« niaque de l'atmosphère qui fournit l'azote aux plantes. »

L'acide nitrique n'a pour lui qu'une importance de second ordre ; ce en quoi il se trompait.

Boussingault (1838-1855). — Les travaux de Boussingault commencent en 1838 (4). Il démon-

(1) *Expériences sur les végétaux*, 2 vol. (1787). — (2) *Recherches chimiques sur la végétation*, p. 206, (1804).
(3) *Lettres sur la chimie*, p. 327 et suiv. (1845). — (4) *Ann. ch. et phy.* (2), LXVII, 7 et LXIX, 353 (1838).

tra d'abord qu'un pois cultivé dans du sable calciné (1) avait fourni des graines arrivées à parfaite maturité.

Dans une autre expérience il prouve que du trèfle transplanté dans du sable calciné puis humecté et soustrait des poussières atmosphériques fournit après deux mois de végétation, aux dépens de l'air et de l'eau, une récolte dont le poids initial aurait triplé et celui de l'azote doublé.

Placé dans les mêmes conditions le froment meurt ; mais au cours de ces études il constate le grand rôle joué par les nitrates dans la nutrition des plantes que Liebig n'avait pas reconnu.

Sous forme de conclusions il annonce que ses recherches :

« Semblent donc établir que dans certaines conditions plusieurs plantes sont aptes à puiser l'azote de « l'air. Mais dans quelles conditions ? et à quel état l'azote se fixe-t-il sur les végétaux ? C'est ce que « nous ignorons. »

Ces résultats contradictoires engagent Boussingault a se tenir sur la réserve. Le gain d'azote constaté sur le pois et le trèfle serait dû, d'après lui, soit à l'action des vapeurs ammoniacales atmosphériques, soit à celle du nitrate d'ammoniaque météorique.

Boussingault entreprend de nouvelles recherches (1851-1855) (2), mais dans une atmosphère confinée et non plus à l'air libre. Il se range à l'avis de Liebig sur l'influence prépondérante de l'ammoniaque à laquelle, d'accord avec ses essais, il faut ajouter celle des nitrates qui *restera comme un fait acquis à la science.*

Contrairement aux conclusions qu'il aurait pu tirer de ses expériences de 1838 il nie que les plantes puissent absorber l'azote gazeux atmosphérique ; le gain constaté, tout d'abord, proviendrait d'erreurs d'analyses.

Boussingault rappelle à propos de ses recherches sur l'absorption de l'azote par les mycodermes (3), qu'il :

« A cherché à se rendre compte de ce fait constaté par deux années d'observations, à savoir que « l'azote acquis par une terre riche en humus n'est pas représenté par l'azote de l'acide nitrique et de « l'ammoniaque produits pendant la jachère ».

Les idées de Boussingault ont exercé une influence prépondérante et quasi tyrannique pendant un laps de temps considérable.

G. Ville (1850-1857). — Ces idées étaient cependant vigoureusement combattues par G. Ville qui publiait une série de recherches du plus haut intérêt ; ses conclusions étaient diamétralement opposées à celles des idées régnantes (4).

Ce savant montrait que si l'azote, que les végétaux tirent de l'air, est à l'état d'ammoniaque ou d'azote libre il suffit de titrer, au préalable, la quantité d'ammoniaque contenue dans un volume d'air passant sur une plante croissant dans une cloche sur un sol calciné.

Si l'ammoniaque de l'air est vraiment l'origine de l'azote assimilé ; la plante ne pourra absorber plus d'azote que l'air en contient sous forme d'ammoniaque.

Mais si d'autre part le végétal a absorbé plus d'azote que n'en contient l'ammoniaque de l'air on devra évidemment chercher ailleurs la somme de cet azote.

Si enfin en mettant en œuvre de l'air exempt d'ammoniaque et de poussières la plante continue à fixer de l'azote ; *ce gaz ne peut provenir que de l'air.*

Les expériences de G. Ville exécutées de 1849 à 1856 sur le cresson, le lupin, le seigle, le colza, le blé, le tabac prouvaient nettement que le poids de l'azote fixé égalait de 15 à 38 fois la quantité d'azote contenue dans la semence.

Il conclut que dans les conditions ou il s'était placé : 1° l'ammoniaque n'avait joué aucun rôle ; 2° que l'azote de l'air est absorbé par les plantes et sert à leur nutrition et que les céréales ne font pas exception sous ce rapport.

Le fait positif, indéniable à savoir : *que les végétaux fixent l'azote atmosphérique* fut vérifié et reconnu exacte par une commission de l'Académie des Sciences (Chevreul rapporteur) (5).

G. Ville était dans le vrai et les résultats absolument probants qui n'ont jamais été infirmés, au moins en ce qui concerne les légumineuses, trouvaient dans la pratique culturale une force singulière.

En effet, l'observation d'un certain nombre de phénomènes naturels plaidait en faveur de cette assimilation. De temps immémorial on savait que le sol et certaines plantes absorbent l'azote atmosphérique. Les forêts, par exemple, ne reçoivent jamais d'engrais, les coupes enlèvent une certaine quantité d'azote qui ne leur est restitué sous aucune forme tangible ; or le sol de la

---

(1) Nous verrons plus tard l'influence de cette calcination du sol, à propos des recherches d'Hellriegel.
(2) *Ann. ch. et phy*, (3) XLI, 5 (1854) et XLIII, 149 (1855). — (3) *Ann. ch et phy.*, (3), LXI, 363 (1861).
(4) *C. R.*, XXXI, 578 (1850), XXXV, 464-650 (1852), XXXVIII, 705-723 (1854), et *Ann. ch. et ph.*, (3), XLIX, 168-185-197 (1857). — (5) *C. R.*, XLI, 757 (1855).

forêt reste indéfiniment fertile ; il y a donc intervention du gaz azote pour réparer ces pertes continuelles (1).

Mais, il faut bien le reconnaître, G. Ville n'était pas maître de la marche de ses expériences ; d'une part les légumineuses et les graminées avaient une allure différente, et d'autre part des graines d'une même espèce de légumineuse se comportaient différemment.

Ces résultats contradictoires, en apparence, jettaient sur l'ensemble du travail de ce savant un doute qui a subsisté jusqu'à la découverte de Hellriegel.

G. Ville n'en a pas moins laissé une trace profonde, ineffaçable ; *le premier il eut l'honneur de démontrer scientifiquement, irréfutablement la fixation de l'azote gazeux atmosphérique par les plantes.*

L'état de la science à cette époque (1856) ne lui permettait pas de saisir le mécanisme de l'action entre le végétal et l'azote gazeux.

La question ne fut donc pas définitivement tranchée ; d'autant moins qu'en 1861 trois éminents agronomes anglais ; Lawes, Gilbert et Pugh se rangèrent à l'avis de Boussingault et de la plupart, d'ailleurs, des physiologistes de l'époque.

Pasteur arrivait ; ses travaux sur les infiniment petits allaient permettre d'aiguiller les recherches sur une autre voie.

Dès 1862, nous trouvons une curieuse et importante note de Jodin que nous analyserons plus bas juste au moment (1885) où commencent les travaux de M. Marcelin Berthelot sur la question de l'azote avec le concours des microorganismes. Nous établirons alors un intéressant parallèle.

M. Dehérain (1871) (2). — Ce chimiste agronome cherche expérimentalement à prouver que :

« La fixation de l'azote atmosphérique se fait en présence de la combustion lente des matières orga-
« niques et formerait probablement de l'acide nitrique qui, au contact d'un excès de matière carbonée
« se réduit et cède son azote à la matière organique. »

Rien de décisif ; la question n'a pas fait un pas en avant.

Théorie de M. Th. Schloesing (1874) (3). — Surviennent alors les expériences de M. Th. Schloesing qui lui permettent de vérifier l'assimilation de l'ammoniaque aérienne par les végétaux. Il suppose que la source indéfinie de cette ammoniaque serait la mer qui en contient en moyenne quarante centigrammes par mètre cube. Il s'établirait ainsi, d'après ce savant, un échange entre les mers, l'atmosphère et les continents et au taux de 0,40 gr. par mètre cube, il est facile de calculer que l'approvisionnement est considérable et peut compenser les pertes.

Pour M. Th. Schloesing la mer est le réservoir commun des principaux éléments des plantes ; eau, acide carbonique, ammoniaque. Malheureusement ce n'était qu'une théorie ; les preuves expérimentales manquaient ; puis :

« La question de l'origine de l'ammoniaque, comme le dit M. Schlœsing lui-même, ne se trouvait pas
« résolue ; les termes en étaient simplement changés. »

Recherches de MM. Paul et Arnoult Thénard sur l'action de l'effluve électrique (1873). — On savait depuis la fin du siècle dernier (Cavendish 1784) que la décharge électrique bruyante, disruptive, dans l'air, donnait naissance à de l'acide nitrique ou de l'acide nitreux. Aussi la présence de ces corps fut-elle signalée par divers observateurs à l'état de sels ammoniacaux dans les eaux météoriques. Cette source d'azote à l'état assimilable doit entrer incontestablement en ligne de compte ; elle était loin cependant d'expliquer la totalité du gain de l'azote dans la végétation.

Mais il existe une autre source d'électricité dont l'action avait passé inaperçue ; il s'agit des effluves électriques ou décharges silencieuses dont MM. Paul et Arnoult Thénard firent une étude des plus intéressantes (4).

Ces chimistes avaient pressenti que l'action de ces effluves était analogue à celle qui se produisait au sein des végétaux. C'est ainsi qu'ils étaient arrivés à fixer l'azote sur les éléments de l'eau ou sur des mélanges donnés de gaz comme par exemple l'acide carbonique et le formène.

Dumas qui avait été rendu témoin de ces curieuses expériences était :

« *Demeuré convaincu que l'électricité sous cette forme d'effluves, sans chaleur apparente, constitue une*
« *force nouvelle* (5). »

---

(1) Les recherches de M Henry ont démontré que les feuilles mortes qui forment ce que l'on appelle « la *couverture* » servent d'engrais en absorbant de grandes quantités d'azote grâce à la présence de certains microbes. *Ann, de la Sc. agr.* (2), 359 (1897). — (2) *C. R.*, LXXIII, 1352 (1871).

(3) *Chim. agr, Ency. Frémy*, 55-60 (1885). — (4) *C. R.*, LXXVI, 517, 983, 1048, 1508 (1873).

(5) M. A. Boillot, à la même époque, a indiqué, à propos d'effluves électriques, le dispositif d'un appareil producteur d'ozone à deux tubes concentriques avec l'air pour véhicule d'ozone. L'appareil de M. M. Berthelot n'est qu'une modification de celui de A. Boillot ; l'eau acidulée remplace le charbon de cornue pulvérisé. — *C. R.*, LXXV, 214, 1712 (1872). LXXVI, 628, 869 (1873), LXXIX, 636 (1874).

Travaux de M. Marcelin Berthelot sur les effluves électriques, juillet 1877. — S'inspirant évidemment des résultats obtenus par MM. Paul et Arnoult Thénard, M. Marcelin Berthelot institue une série de recherches sur l absorption de l'azote libre par les matières organiques à la température ordinaire et sur la formation de l'ozone sous l'influence de faibles tensions électriques ([1]) Ses expériences ont porté sur divers corps ; acétylène, benzine, papier à filtrer, etc. Il constate la combinaison de l'azote avec ces corps et nous fait remarquer que les faibles tensions électriques mises en œuvre sont d'un ordre de grandeur tout à fait comparable à celui de l'électricité atmosphérique.

Pour lui, la régénération des matières azotées naturelles épuisées par la culture quoique très lente est incontestable ; car on ne saurait expliquer autrement la fertilité indéfinie des sols qui ne reçoivent aucun engrais, telles que les prairies des hautes montagnes, étudiées par M. Truchot en Auvergne ([2]).

Il rappelle les expériences de Lawes et Gilbert à Rothamsed (Angleterre) sur l'absorption de l'azote par les légumineuses.

M. Marcelin Berthelot conclut nettement que cette absorption ne peut s'expliquer que :

« *Par les réactions chimiques provoquées par l'électricité à faible tension et spécialement par l'électricité atmosphérique.* »

Ainsi M. Marcelin Berthelot explique tout par l'électricité. Il va falloir bientôt en rabattre de cette prétention ; nous ne sommes pas loin de l'époque où l'action des microorganismes — méconnue jusqu'ici — va entrer en scène.

Pour rendre hommage à la vérité, ajoutons que, dès le mois de mars 1877, c'est-à-dire avant la publication de M. Marcelin Berthelot, M. L. Grandeau ([3]), par des expériences entreprises simultanément à Nancy et à Mettray, avait prouvé que l'électricité atmosphérique est un facteur prépondérant de l'assimilation des végétaux qui, toutes choses égales d'ailleurs, absorbent 50 à 60 % en moins de matières vivantes lorsqu'ils sont soustraits à l'influence de l'électricité atmosphérique.

Plus tard, et pour en finir avec la question de l'électricité, M. H. Joulie annonçait, en 1886, le résultat de ses expériences sur la fixation de l'azote dans un sol cultivé ([4]).

Il trouve un gain d'azote qu'il attribue à l'action de l'électricité obscure atmosphérique :

« . . . . . Une conséquence logique, dit-il, des analogies les mieux établies depuis la magistrale étude des propriétés chimiques de l'effluve faite par MM. P. et A. Thénard, et depuis par M. Berthelot marchant sur leurs traces, est parvenu à fixer l'azote sur la dextrine et la cellulose ([5]). »

Travaux de MM. Th. Schloesing et Müntz. — Boussingault avait déjà reconnu, depuis longtemps, que des mélanges considérés comme essentiellement propres à fournir des nitrates restaient inertes tant qu'ils n'étaient pas additionnés de terre arable.

Cette observation, dont la signification avait échappé, fut l'origine, en 1877, d'importantes recherches de la part de MM. Th. Schloesing et Müntz ([6]) qui établissent la présence dans le sol d'un microbe nitrificateur aérobie que M Winogradsky isolera et cultivera en 1898 ([7]).

M. Gayon et Dupetit (1882). — Quelques années plus tard MM. Gayon et Dupetit (1882) découvrent également dans le sol un microbe anaérobie ([8]) décomposant les nitrates en azote gazeux, en ammoniaque et *peut-être* en dérivés amidés de la matière organique employée. Quant à l'oxygène il forme de l'acide carbonique.

Ces savants ont été plus loin dans leurs recherches ; à côté de ce microbe dénitrificateur, ils ont fait connaître l'existence d'un autre microbe également anaérobie, mais qui n'enlève que les 2/3 de l'oxygène ; c'est-à-dire qui transforme les nitrates en nitrites.

MM. Dehérain et Maquenne (1882).— Egalement en octobre 1882 MM. Dehérain et Maquenne publient des recherches sur le même sujet ([9]). Ils concluent : 1° qu'une terre perd la propriété de réduire les nitrates quand elle a été chauffée ; 2° qu'une terre soumise à l'influence des vapeurs de chloroforme cesse de réduire les nitrates ; 3° que des terres qui ont perdu la propriété de réduire les nitrates par le chauffage les réduisent à nouveau lorsqu'elles ont été ensemencées de terre normale ; 4° que l'agent réducteur qui provoque la décomposition des nitrates dans une terre confinée est le *bacillus amylobacter*.

M. Franck (1879). — Il est assez curieux de constater, qu'à la suite des travaux relatifs aux microbes assimilateurs et désassimilateurs d'azote, M. Franck démontra l'existence dans le sol de germes de microorganismes dont la vie se liait avec la présence des nodosités des légumineuses

---

(1) *C. R*, LXXXV, 173 (juillet 1877), et *Ann. ch. et phy.*, (5), X, 51 et XII, 453 (1877).
(2) *Ann. agr*, I, 549 (1875). — (3) *C. R.*, LXXXVII, 60, 265, 939 (1878). — (4) *Ann. agr.*, XII, 5, (1886).
(5) Enfin voilà un savant qui ose dire que M. M. Berthelot marche sur les traces de quelqu'un !
(6) *C R.*, LXXXIV, 301 (1877).
(7) *Ann. de l'Inst. Pasteur*, IV, 213, 257, 760 (1890), et V, 92, 577 (1891).
(8) *C. R.*, XCV, 644, 1365 (1882). — (9) *C. R.*, XCV, 691, 732, 854 (1882).

dont il sera parlé longuement plus loin à propos de l'importante découverte de Hellriegel (1). M. Franck dit textuellement :

« Jusqu'à ces derniers temps nous avons regardé ces tubercules comme des formations cryptoga-
« miques, d'autant qu'il avait été démontré, par mes recherches, qu'on pouvait dans la plupart des cas,
« si non dans tous, empêcher leur formation en stérilisant le sol. »

Si M. Franck avait eu l'idée de compléter son expérience par l'addition au sol, d'une délayure de terre active, la découverte de Hellriegel était faite ; l'honneur en était réservé à ce dernier.

M. Duclaux (*janvier 1885*). — Quelques années plus tard M. Duclaux détermina qu'en l'absence de microorganismes dans le sol, les plantes cultivées restent aussi grêles que celles qu'on fait germer dans l'eau pure (2).

Travaux de Jodin (*1862*). — Nous voici arrivé aux recherches de Jodin que nous mettons *résolument* en parallèle avec celles correspondantes à la première note de M. Marcelin Berthelot sur le même sujet.

Ce travail fut présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 28 avril 1862 par Dumas ; il a pour titre : *Le rôle physiologique de l'azote faisant suite à un précédent mémoire* (3).

Ce premier mémoire porte un titre significatif : *Étude de chimie physiologique 1re partie. Du rôle physiologique de l'oxygène étudié spécialement chez les mucédinées et les ferments* (4). De cette première note nous ne citerons que quelques lignes pour bien marquer la tendance des idées de l'auteur.

« . . . . . . Ce mémoire est la première partie d'un ensemble d'études chimico-physiologiques
« ayant pour objet les phénomènes corrélatifs de la vie de ces êtres organisés microscopiques sur les-
« quels reposent actuellement tous les débats de la question des générations spontanées. Les premières
« expériences qu'embrasse ce travail remontent déjà à plusieurs années. Je les ai poursuivies en m'ins-
« pirant surtout des travaux si remarquables de M. Pasteur. »

Or le second mémoire, celui d'Avril, vise spécialement la fixation de l'azote gazeux par les microorganismes. Voici ce qu'écrit Jodin :

« Dans le travail que je présente ici, en résumé, après avoir rappelé l'importance du rôle physiolo-
« gique de l'azote et les difficultés que l'indifférence chimique que ce corps a contribué à opposer jus-
« qu'ici aux efforts de la science, je réunis les éléments, souvent contradictoires en apparence, que
« nous possédons actuellement pour résoudre cette grande question : la matière azotée indispensable
« aux plus hautes comme aux plus infimes manifestations de la vie, peut-elle se renouveler aux dé-
« pens de l'azote gazeux de l'atmosphère ? ou bien constitue-t-elle un empire infranchissable dans le-
« quel la vie doit perpétuellement accomplir ses transformations ? . . . .
« La fixation de l'azote par les végétaux phanérogames est *controversée* et *paraît en tous cas limitée*
« à certaines conditions sur lesquelles la science n'a pas dit son dernier mot (5).
« Ce travail a pour objet de faire intervenir dans cette question une classe d'êtres dont le rôle natu-
« rel resté longtemps inaperçu commence depuis quelques années à fixer sérieusement l'attention.
« Je veux parler de ces êtres cellulaires dont j'ai déjà entretenu l'Académie plusieurs fois. Aujour-
« d'hui j'établis expérimentalement que :
« *a*) La substance des mucédinées est riche en azote ; elle en contient 4 à 6 °/0 à l'état sec, et se
« rapproche donc, sous ce rapport, des matières animales.
« *b*) des préparations composées avec du sucre, de l'acide tartrique, de la glycérine, etc., et addi-
« tionnées de phosphates, quoique très sensiblement exemptes de composés azotés organiques ou miné-
« raux, peuvent cependant produire spontanément de très riches végétaux mycodermiques.
« *c*) Si l'on enferme de telles préparations dans des vases scellés en présence d'une atmosphère
« d'oxygène et d'azote (6), on constate facilement une absorption très notable d'azote ; cette absorption
« peut s'élever jusqu'à 6 et 7 °/0 du volume d'oxygène disparu pendant la combustion physiologique.
« *d*) Enfin que cette absorption d'azote persiste encore dans certaines limites, bien que les prépara-
« tions contiennent une notable proportion d'ammoniaque ou de matières albuminoïdes comme le lait.
« J'ai répété successivement ces expériences avec de l'oxygène préparé par le chlorate de potasse et
« par l'électrolyse. L'emploi de ce dernier m'a conduit à observer un fait de combustion par *induction*
« ou par entraînement assez remarquable.
« Lorsque l'atmosphère artificielle contient de l'hydrogène (et il est difficile qu'il en soit autrement
« avec l'oxygène électrisé) on constate que cet hydrogène disparaît pendant la végétation mycodermique.
« Si on empêche cette végétation de se produire en plongeant dans l'eau bouillante le vase scellé au
« moment de sa préparation, alors on retrouve exactement la même quantité d'hydrogène après six à
« sept mois.
« Après avoir démontré que par l'intermédiaire des mucédinées des substances organiques très
« simples, tels que les acides terniaires peuvent fixer cet azote, je cherche ce que devient cet azote.
« La partie expérimentale de mon travail qui se rattache à ce sujet n'étant pas complètement ter-
« minée, je donne seulement par anticipation quelques faits d'observation dès à présent acquis.

(1) *Ueber die Parasiten Bot. Zei*, nos 24-25 (1879). — (2) *C. R.*, C, 66 (1885, janvier).
(3) *C. R.*, LV, 612 (1862). — (4) *C. R.*, LIV, 917 (1862).
(5) Allusion aux expériences de Boussingault et de G. Ville.
(6) Atmosphère artificielle, puisqu'il parle plus loin de la préparation de l'oxygène par deux méthodes.

« J'expose d'abord que parmi les êtres cellulaires il en est une certaine classe, dont la levure de « bière paraît faire partie, qui ne fixe pas l'azote gazeux.

« Car il arrive ordinairement que par le fait de leur développement ils appauvrissent le milieu où ils « prennent naissance, de façon que la somme de l'azote de la matière organisée et du liquide ne repré- « sente plus exactement la teneur primitive avant la fermentation.

« Quant à la matière mycodermique elle-même, sous l'influence des agents atmosphériques, elle « passe à la longue par des transformations analogues à celles qui caractérisent les matières animales « pendant la putréfaction, et elles donnent naissance aux produits dérivés que l'on observe en pareil « cas, tels que l'ammoniaque et l'azote gazeux (Reiset).

« En résumé, combustion vive des matières organiques et fixation de l'azote gazeux. puis, enfin, dé- « composition ultérieure de la matière mycodermique par l'action des générations subséquentes d'êtres « d'espèces voisines ou identiques. avec production d'ammoniaque ; telle paraît être l'importante fonc- « tion des mucédinées dans la nature.

« Ne peut-on pas espérer que ces études de chimie physiologiques pourront éclairer certains points « de la science agricole, et fournir l'explication désirée d'un grand nombre de faits empiriques sur les- « quels la pratique la plus éclairée est encore souvent obligée de s'appuyer ?

« On admet, par exemple, que certains engrais, tels que les fumiers, acquièrent une plus grande effi- « cacité après une fermentation préalable au contact de l'air, puis qu'au delà d'un certain temps ils « commencent à s'appauvrir.

« Ne paraît-il pas assez vraisemblable que pendant la première phase la végétation mycodermique ne « les envahisse pas, en fixant l'azote gazeux dans leurs principes carburés à l'excès, puis, qu'au delà « d'un certain terme une partie de cet azote retourne ensuite à l'état gazeux sous d'autres influences de « même ordre, mais agissant en sens inverse.

« Bien d'autres faits tels que l'azote de la jachère, l'influence de l'aérage des terres me semblent « également devoir tirer quelques lumières de ces études. Je me propose de les continuer en m'appli- « quant à déterminer les limites de la fixation de l'azote par les mucédinées, les influences qui peuvent « reculer ces limites et rapprocher l'agriculture de son idéal qui serait la production aux dépens de « l'acide carbonique et de l'azote atmosphérique. »

Ce travail, remarquable pour l'époque (1862), ne peut certes pas être proposé comme un modèle de rigueur scientifique.

Jodin ne fournit aucun renseignement sur la composition de l'atmosphère artificielle (1) dans laquelle les cultures de mucédinées se sont développées et ont assimilé l'azote gazeux.

Ni sur le temps de contact entre les microorganismes et l'atmosphère (2).

Non plus sur l'espèce des mucédinées. Mais la faute capitale de Jodin c'est d'avoir posé cette question sans la résoudre « Je cherche ce que devient l'azote ». Il fallait doser l'azote dans le résidu sec de la culture (3). Faute d'autant moins explicable qu'il avait constaté, lui même, la présence de l'azote dans la mucédinée à l'état sec (4 à 6 %). Il aurait pu ainsi établir rigoureusement la balance entre la quantité d azote prélevée par la moisissure sur l'atmosphère artificielle et celle qui avait été fixée sur la mucédinée.

Malheureusement il ne l'a pas fait ; il s'est contenté de constater la disparition d'une fraction de l'azote gazeux mis en présence.

En somme que conclure de positif du travail incomplet de Jodin ?

1° Un fait indéniable vérifié exact vingt-sept ans plus tard par M. Marcelin Berthelot à savoir : l'assimilation de l'azote gazeux atmosphérique par des microorganismes (moisissures, champignons microscopiques) extrêmement abondants dans l'air, sur le sol humide en jachère et à la surface de toutes les matières organiques, et qui concourent à l'enrichissement de la terre en azote comme Boussingault le prévoyait (p. 229) (1861).

2° Des vues singulièrement pénétrantes sur le jeu de l'assimilation et de la désassimilation de l'azote qui faisaient prévoir les faits découverts, quinze ans après, par MM. Gayon et Dupetit.

Mais, peut-on objecter : les expériences de Jodin ne portent que sur des microorganismes spéciaux (mucédinées) et non sur des bactéries. C'est évident, et nous ajouterons qu'en 1885, M. Marcelin Berthelot, lui-même, ne sera pas plus avancé que Jodin. Jusqu'en septembre 1886, c'est-à-dire au moment « *précis* » où Hellriegel publia sa note sur les légumineuses, M. Marcelin Berthelot ne voyait que les diatomées.

Il n'importe, le travail de Jodin passé sous silence par M. Marcelin Berthelot doit, en toute justice, être mis en lumière au moment même où ses audacieuses revendications semblent vouloir rejeter dans l'oubli le nom de celui qui a été un des modestes ouvriers de la première heure (4).

(1) Pourquoi artificielle ? L'air ordinaire était plutôt indiqué.

(2) Probablement six à sept mois comme il le marque, dans la même note, à propos d'un autre fait.

(3) C'est précisément ce que détermineront plus tard M. Winogradsky (1893), d une part, et M. Berthelot d'autre part (1893).

(4) Même remarque à propos de la trop célèbre loi du *Travail maximum* maintenant en poussière. En vain M. Marcelin Berthelot a essayé de faire le silence sur la géniale proposition de notre cher maître et regretté ami J. Moutier ; (*Réactions exothermiques et réactions endothermiques*). M. P. Duhem s'est chargé de proclamer les titres de gloire de ce savant. (Voir *Moniteur*, p. 82, 1903).

Raulin met en doute l'assimilation de l'azote par les mucédinées (1863). — Le fait de l'assimilation du gaz azote par les moisissures fut cependant contesté l'année suivante par Raulin à propos d'une étude chimique sur la végétation d'une mucédinée spéciale l'*ascophora nigrans* (1). Il dit :

« . . . . Les résultats obtenus me portent à croire que l'azote libre n'est absorbable « dans aucun cas. »

En ajoutant prudemment :

« Cependant, je n'ose me prononcer sur une question aussi délicate que les savants les plus distin- « gués ont résolu en des sens différents. »

En 1861 Boussingault n'avait pu constater de fixation d'azote gazeux sur des cultures de *penicillium*. Il annonça de nouvelles recherches sur ce sujet ; mais il n'a pas donné de suite à ses projets d'étude (2).

Bineau, que Boussingault cite dans son mémoire, avait constaté que les végétations cryptogamiques absorbent l'azote des nitrates et des sels ammoniacaux (3).

Pasteur confirma le fait, mais démontra que les mucédinées ne peuvent se développer dans un milieu exempt d'azote (4).

Quoiqu'il en soit G. Ville répondit à Raulin (5) :

« . . . . . D'après M. Raulin, les mucédinées ne tirent pas d'azote de l'air. Je ne sais jusqu'à « quel point on ne pourrait pas lui opposer les expériences de M. Jodin dont les résultats sont diffé- « rents. . . . . . . Mais puisque la question de l'origine de l'azote semble vouloir renaître de « ses cendres, à mon tour, je me crois autorisé à exprimer mon sentiment. Ma déclaration sera courte « et nette : Je maintiens dans toute leur intégrité mes anciennes conclusions. »

Nous savons maintenant que placées dans des conditions spéciales les mucédinées n'absorbent pas d'azote. Boussingault avait fait cette constatation avant Raulin (6) et M. Marcelin Berthelot, confirmera le fait plus tard en établissant que la fixation de l'azote par les microorganismes exige que l'oxydation ne soit pas trop active (7).

Ces résultats contradictoires expliquent l'attitude de Jodin qui, après l'envoi d'un troisième mémoire sur la même question (8), demanda à l'Académie des Sciences l'autorisation de retirer ce mémoire.

« De nouvelles études sur ce sujet, dit-il, me conduisent tout en conservant le fait principal (9), à « modifier mon interprétation à ce que je voudrais faire avant que la commission ne s'occupe de mon « travail. »

En présence de ces faits alors inexplicables, Jodin troublé, hésitant n'a pas cru devoir continuer ses recherches ; il n'a du moins rien publié, sur ce sujet, à partir de 1863.

Nous voici donc arrivé à l'année 1885. Résumons l'état de la question à cette date. Quels sont les points scientifiquement prouvés.

1° Rôle prépondérant des nitrates. (Boussingault, 1838-1855).

2° Assimilation de l'azote atmosphérique ; le mécanisme de l'action échappe. (G. Ville, 1850-1857).

3° Assimilation de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux. (Liebig-Schlœsing, 1845-1874).

4° Assimilation de l'azote gazeux par certains microorganismes pullulant dans l'air et dans le sol. (Jodin, 1862).

5° Découverte de microbes nitrificateurs. (Schlœsing et Muntz, 1877).

6° Découverte de microbes dénitrificateurs. (Gayon-Dupetit, Dehérain, Maquenne, 1882).

7° La stérilisation du sol détruit les germes de microorganismes liés à l'existence des nodosités des légumineuses. (Franck, 1879).

8° En l'absence de microorganismes dans le sol la végétation des plantes cultivées est paralysée. (Duclaux, janvier 1885).

Tel était l'état de nos connaissances sur cette question, au moment « précis (10) » où M. Marcelin Berthelot publie sa première note (octobre 1885). Trouvant que l'action des effluves silencieuses n'explique pas tout, contrairement à ce qu'il avait affirmé en 1877 (p. 231), il fait intervenir maintenant les microorganismes.

---

(1) *C. R.*, LVII, 228 (1863). — (2) *Ann. Ch et Phy.*, (3) LXI, 363 (1861).

(3) *Recherches sur l'absorption de l'ammoniaque et des azotates par les végétaux cryptogamiques*, Lyon, 1854. — (4) *C. R.*, LI, 709 (1860). — (5) *C. R.*, LVII, 270 (1863).

(6) *Ann. Ch. et Phy.*, (3) LXI, 363 (1861). — (7) *Ch. vég. et agr.*, I, 139. — (8) *C. R.*, LV, 638, 801 (1862).

(9) C'est-à-dire l'assimilation de l'azote gazeux par les mucédinées.

(10) Pour nous servir d'un des mots apparaissant sans cesse sous la plume de M. M Berthelot ; tout est « précis », « méthodique », « systématique », « caractéristique » dans « sa doctrine ».

Comme cette note servira de plate-forme du haut de laquelle M. Marcelin Berthelot va réclamer, sans vergogne, pendant quinze ans, nous l'examinerons de très-près.

Cette note a pour titre « *Fixation directe de l'azote atmosphérique par certaines terres argileuses* [1] ».

La voici à peu près *in extenso* :

« . . . . . Les composés azotés qui concourent à l'entretien de la vie traversent un cycle « continuel de transformations, pendant lesquelles quelque portion de leur azote retourne sans cesse à « l'état d'élément; il faut donc qu'il existe des actions inconnues capables de fixer l'azote atmosphé- « rique. . . . .

« On avait pensé d'abord, que les plantes ordinaires possédaient la propriété d'assimiler directement « l'azote libre, mais à la suite de longues controverses et d'une multitude d'expériences, les auteurs « les plus modernes et les plus autorisés se sont accordés avec M. Boussingault pour écarter cette « hypothèse comme démontrée par toutes les observations, exactes. »

En effet ces observations « *d'auteurs modernes et autorisés* y *compris M. Marcelin Berthelot* » sont si « exactes » que Hellriegel cette année même (1885) les infirmera [2]. Il démontrera, sans réplique cette fois, la parfaite exactitude des résultats annoncés par G. Ville et si lestement déclarés faux par le chimiste de Meudon.

Alors M. Marcelin Berthelot, vaincu par l'évidence, oubliant ce qu'il a dit en 1885 écrira en 1899 [3] :

« . . . . . L'influence des légumineuses sur la fixation de l'azote affirmée depuis si long- « temps par M. G. Ville qui n'avait réussi à convaincre personne. »

Encore une erreur de M. Marcelin Berthelot. G. Ville avait au moins réussi à convaincre la commission de l'Académie des Sciences (Chevreul rapporteur) devant laquelle il avait répété ses expériences sur l'assimilation de l'azote gazeux par les végétaux [4].

M. Marcelin Berthelot continue :

« . . . . . Cependant, il y a quelques années, j'ai établi l'existence d'une cause nouvelle « et inattendue de fixation directe de l'azote libre sur les principes immédiats des végétaux ; je veux « dire l'électricité atmosphérique agissant non plus par décharges subites pour former de l'acide « nitrique et de l'azotite d'ammoniaque, mais engendrant peu à peu des composés azotés complexes, « par une action lente, continue, en vertu de faibles tensions qui existent en tout temps, en tout lieu « à la surface du globe.

« J'ai découvert une autre condition nouvelle, aussi et plus générale peut-être, de fixation de l'azote « atmosphérique ; je veux parler de l'action sourde, mais incessante des sols argileux et des orga- « nismes microscopiques qu'ils renferment

« Mes expériences ont été exécutées à la station de chimie végétale de Meudon et poursuivies pen- « dant deux ans sur quatre terrains argileux différents. »

Suit alors une relation détaillée du mode opératoire mis en œuvre ainsi que les résultats d'analyses exécutées sur un sol déterminé (sable argileux-kaolin) dans un laps de temps donné d'exposition à l'air. Il y a gain d'azote.

Ne perdons pas de vue qu'il s'agit de démontrer que ce gain est dû à la présence des microorganismes fixateurs d'azote. Il mentionne, en outre, que « le sable argileux exposé à l'air se couvre rapidement de végétations ». Dans certains cas (kaolin) l'augmentation, provenant de la fixation de l'azote, est tellement élevée que des doutes s'élèvent dans l'esprit de M. Marcelin Berthelot :

« On peut soupçonner, dit-il, l'électricité atmosphérique..... ».

« Avant de pousser plus loin ces comparaisons donnons les expériences de stérilisations Elles ont « paru intéressantes En effet, on a vu que la fixation de l'azote sur les terrains argileux n'avait pas eu « lieu sous forme d'acide nitrique et d'ammoniaque, mais de composés amidés complexes, insolubles, « de l'ordre de ceux qui existent dans les êtres vivants. Ce fait indique que l'action est attribuable à « des microorganismes ; peut être à ceux-là même qui fixent la silice et qui ont donné lieu à de si im- « portantes formations géologiques [5]. »

Avant de passer aux expériences de stérilisation nous devons retenir qu'on nous affirme, sans preuves, la formation de corps « *amidés* » et qu'en outre il est arbitraire d'attribuer cette formation plutôt à l'action de l'électricité qu'à celle des microorganismes.

Voici donc la preuve avancée par M. Marcelin Berthelot :

« . . . . 5e *Série. Stérilisations.* — Un kilogramme de sable, de richesse connue en « azote, a été placé dans un vase de 4 litres et le tout porté à 100° pendant deux heures, en complé-

(1) *C. R.*, CI, 775 (1885).

(2) *Recherches sur l'alimentation azotée des graminées et des légumineuses, par Hellriegel et Wilfarth*, pp. 64-62-67. — (3) *Traité de chimie végétale*, p. x, préface, 1899. — (4) *C. R.*, XLI, 757 (1855).

(5) L'année suivante 1886, l'hypothèse prendra corps ; on précisera ; ce seront des *diatomées*.

« tant l'action par un courant de vapeur d'eau, prolongé pendant cinq minutes. Pendant le refroidisse-« ment, on n'a laissé rentrer que de l'air filtré par des tampons de coton glycériné préalablement et « portés à 130° Puis les ballons ont été abandonnés à eux mêmes, du 10 juillet au 6 octobre 1885.

« Dans toutes ces expériences, l'azote est resté stationnaire et même a un peu diminué, sans doute « au moment de l'échauffement initial. Celui-ci a donc détruit la cause de fixation de l'azote. Les ter-« rains ainsi stérilisés n'ont pas repris leur aptitude à fixer l'azote pendant la même période de temps, « ni sous l'influence de l'air libre (dans la pièce antérieure), ni par une addition d'une petite quantité « de matière originelle, comme l'ont montré de nombreuses analyses. . . . . Ces résultats sont « décisifs. »

Nous entendons bien « *décisifs* » Ils sont, en effet, si décisifs que M. Franck, de Berlin, vous répondra tout à l'heure.

En somme M. Marcelin Berthelot nous dit ceci :

« Je chauffe mon sable à 100°, puis je l'expose à l'air pendant trois mois ; pas de gain d'azote, donc « ma terre originelle contient des microorganismes que j'ai détruits par le chauffage. »

De l'action de l'effluve électrique, qui en 1877 avait servi à tout expliquer (p. 231), pas un mot ou du moins on en parle comme d'une quantité négligeable, bonne tout au plus à faire intervenir lorsque le gain de l'Azote paraît trop élevé (cas du kaolin).

Mais, ajoute M. Marcelin Berthelot, il y a mieux, voici le contrôle :

« Vous voyez cette terre originelle saturée de microorganismes ([1]) fixateurs d'azote, eh bien ! je « l'ensemence sur la terre stérilisée. Rien, pas de gain d'azote, donc ma terre originelle contient des « microorganismes fixateurs d'azote. »

La voilà donc enfin cette fameuse expérience — *experimentum crucis* — dont on va nous rebattre les oreilles pendant quinze années consécutives ! Nous en prenons acte.

L'ensemencement avec la terre originelle — car il faut y revenir, c'est là le point culminant, le nœud et le fort de votre note — l'ensemencement, disons-nous à M. Marcelin Berthelot, s'il avait été fait dans des conditions expérimentales correctes eût peut-être donné un commencement de preuves.

N'a-t-on pas, comme première application de la découverte de Hellriegel, transformé en cultures admirables une partie des tourbières situées entre la rive gauche de l'Ems et la frontière hollandaise ? Il a suffi pour cela de faire l'apport de terre arable contenant manifestement les microorganismes spécifiques ([2]). (A. Salfeld).

MM. Dehérain et Maquenne dans leur travail sur les microorganismes, réducteurs, contenus dans le sol, *n'ont-ils pas montré qu'un sol calciné, par conséquent stérile, recouvrait sa fertilité* par l'encemensement avec une terre qui n'avait pas été calcinée (p. 231) ?

MM. Schlœsing et Müntz n'ont-ils pas établi qu'un milieu nitrifiable, mais stérilisé momentanément. pouvait retrouver son pouvoir nitrificateur par l'addition d'une *trace* de terrain en voie de nitrification ?

Donc la preuve de l'expérience de stérilisation pouvait être faite à Meudon.

Donc la terre originelle n'était pas porteur, tout au moins, de microorganismes assimimilateurs d'azote.

La conclusion est fausse, arbitraire. La seule conclusion à tirer est que le gain d'azote bien et dûment constaté, n'a aucune relation avec des microorganismes dont M. Marcelin Berthelot est impuissant à montrer la présence. Ce n'est évidemment pas ce que ce chimiste tendait à prouver.

Au reste voici comment s'exprime M. Franck, professeur à l'école d'agriculture à Berlin, à l'égard de votre expérience ([3]).

« . . . . . . Cependant, ces essais ne suffisent pas pour justifier la conclusion d'après laquelle « les microorganismes sont dans le sol les agents de fixation de l'azote, quand même il n'y aurait rien « à objecter. Déjà l'observation que l'addition d'une certaine quantité de sol non stérilisé ne pouvait « pas rétablir l'aptitude antérieure, pouvait faire hésiter à adopter cette conclusion ; mais cette hésita-« tion devient encore plus grande quand on réfléchit que la stérilisation du sol en a dérangé probable-« ment les propriétés sous différents rapports, et qu'il est donc tout à fait arbitraire ([4]) de vouloir « rendre l'unique destruction des microorganismes, responsable du changement observé dans l'aptitude « du sol

« En outre, M. Berthelot ne fournit aucune preuve qu'il ait existé réellement des microorganismes « dans les sols qu'il a employés.

« Contre l'essai lui-même, nous objecterons que dans les sols non stérilisés, comme l'auteur l'in-« dique lui-même, la surface s'est bientôt recouverte de végétations pendant l'expérience, en sorte qu'il « n'était pas en présence de l'effet produit par le sol seul ; rien ne nous empêche de supposer que les « plantes vivantes ont amené l'augmentation de l'azote.

---

(1) Simple hypothèse gratuite, pas l'ombre d'une preuve. — (2) *Ann. Agr*, XV, 334 (1899).
(3) *Land. Jahr.*, XVII, 1888. Traduit de l'allemand par M. Gerschel, *Ann. Sc. Agro.*, II, 24-209 (1888).
(4) De l'arbitraire, des hypothèses gratuites, nous n'en sortirons pas.

« . . . . . Berthelot a conclu à l'intervention de microorganismes pour fixer l'azote dans le « sol ; ce savant n'a pu s'appuyer sur aucune expérience convaincante. »

L'expérience de Meudon (1885) est donc nulle, sans portée sérieuse. Continuons. L'année suivante 1886, autre note de M. Marcelin Berthelot [1] :

« . . . . . Les recherches que j'ai faites sur la fixation directe de l'azote libre par divers « terrains argileux, fixation qui s'opère par l'intermédiaire de certains microorganismes, m'ont conduit « à chercher quelqu'autre mesure propre à indiquer la proportion même de ces organismes. Il ne me « paraît pas possible d'isoler ces microorganismes qui semblent appartenir au groupe des diatomées ; « mais on peut se faire une idée de leur abondance en dosant le carbone constitutif de leurs tissus. »

Les vues profondes de M. Marcelin Berthelot ne se sont pas réalisées.

Nous sommes en juin 1886 ; or, le 20 septembre de la même année, Hellriegel établira la présence dans le sol de microorganismes fixateurs d'azote n'ayant aucun rapport avec les *diatomées* dont le nom disparaîtra à jamais de l'histoire de cette question (à partir de septembre 1886).

D'autre part, ces microorganismes « *qu'il ne paraît pas possible d'isoler* » seront isolés, cultivés, identifiés prochainement par des savants qui ne font pas d'hypothèses (Beyerinck, Bréal, Prazmowski, Winogradsky).

Enfin ces *diatomées* (classe des *phéophycées*) vivent DANS L'EAU et *non dans le sol,* donc il parait assez singulier, qu'à Meudon on ait institué et qu'on nous ait décrit des méthodes d'analyses pour se faire « *une idée de l'abondance* » de microorganismes qui n'existaient que dans la brillante imagination de M. Marcelin Berthelot.

La conclusion de cette note est à retenir — nous nous en voudrions de ne pas l'insérer ici ; — il s'agit de prouver l'existence de microorganismes dans le sol :

« . . . . . Pour comparer, dit M. M. Berthelot, le carbone organique à l'azote, il convient de « se rappeler que la proportion en poids de l'azote des principes albuminoïdes à celle de leur carbone, « est à peu près [2] comme 1 : 3 1/2 Les albuminoïdes renfermeraient dès lors dans les sables argileux « et dans le kaolin n° 2, une proportion de carbone comprise entre deux et quatre dixièmes du total.

« Dans le kaolin n° 1, le plus pauvre en azote un dixième seulement. Cette dernière proportion est de « l'ordre de celles que l'on observe dans les tissus végétaux. Mais les autres sont intermédiaires entre « la composition moyenne des tissus animaux et celle des tissus végétaux. Enfin, le carbone des albu- « minoïdes, comparé au carbone des composés insolubles, en forme une fraction voisine de la moitié « ou du tiers dans la plupart des cas ; tandis que sa proportion, comparée à celle du carbone des com- « posés solubles, varie bien davantage ; ceci semblerait indiquer que les composés azotés feraient sur- « tout partie des principes rendus insolubles par la chaleur ou les acides, c'est à-dire des albumi- « noïdes, etc., etc.

La limpidité du cristal ! L'évidence même ! Comment nier la présence des microorganismes !

M. Marcelin Berthelot termine ainsi :

« . . . . . J'indique avec réserves ces rapprochements ; ils offrent un certain intérêt comme « fournissant une première caractéristique de ces organismes singuliers qui possèdent la propriété de « fixer l'azote atmosphérique. »

Nous aurions imité la réserve prudente de M. Marcelin Berthelot en n'insérant pas ces hypothèses « *caractéristiques* » élaborées péniblement en 1886, mais ce pur morceau est réimprimé, tout vif, dans son grand ouvrage de 1899.

Nous ne pouvons pas être plus royaliste que le roi ; il a donc été cité dans son intégralité et en lui attribuant la haute valeur scientifique que veut bien y attacher son auteur.

N'allons pas plus loin et examinons d'un peu près la pensée maîtresse de M. Marcelin Berthelot à ce moment « précis » (juin 1886). Qu'affirme-t-il ?

1° Les effluves électriques silencieuses de l'atmosphère sont la cause de la fixation de l'azote libre (1877)

2° Les diatomées sont les fixateurs de l'azote (1885-1886) ; les effluves passent à l'arrière plan.

Et, pour donner plus de corps à son idée, il ajoute que le fait de la fixation de l'azote sous forme de composés amidés :

« Est attribuable à des microorganismes ; peut-être à ceux qui fixent la silice et qui ont donné « lieu à de si importantes formations géologiques. »

A l'occasion de cette note, M. Franck lui répond [3] :

« . . . . . Précisément, à propos de ces plantes parasitaires qui ont pris naissance dans des « sols dont la composition était connue, on n'a jamais pu trouver de diatomées comme le pense « M Berthelot [4].

---

(1) *C. R*, CII, 951 (1886). — (2) Toujours des « à peu près ».
(3) *Ann des Sc. Agr.*. II, 24-209 (1888). De la statique de l'azote en agriculture.
(4) En effet, les diatomées (*phéophycées*) ne vivent que dans l'eau.

« C'est là une des raisons qui ont suggéré à Berthelot l'opinion que l'accroissement observé dans « l'azote était dû au développement de microorganismes, quoique l'existence de pareils êtres dans des « sols d'essai n'ait été démontrée par aucune observation (1). »

Ainsi donc des hypothèses et toujours des hypothèses très éloignées de la réalité des faits.

Quoiqu'il en soit, enregistrons précieusement, à cette date, la déclaration de M. Marcelin Berthelot : *des diatomées, qu'on ne pourra pas isoler, sont les fixateurs de l'azote gazeux qu'ils abandonnent ensuite dans leurs cadavres à l'état combiné (amides) aux plantes cultivées.*

Voilà en raccourci, si les mots n'ont pas perdu leur valeur, toute la « *doctrine* » de M. Marcelin Berthelot au mois de juin 1886 (2).

Bien entendu, nous ne faisons pas état des effluves électriques atmosphériques ; elles ont perdu momentanément de leur importance, depuis l'hypothèse gratuite des « *diatomées* ».

Notez qu'il n'est nullement question de microorganismes bactériens ; l'attention de M. Marcelin Berthelot n'a pas encore été éveillée sur ce point « précis » par les travaux des autres.

Si le contraire avait eu lieu, vous pouvez être cent fois certain qu'on les eût jetés dans la circulation.

Comme ses idées étaient des plus vagues, à cette époque, le mot « microorganisme » lui suffisait ; mais la face des choses va changer tout à l'heure.

Gare à la tactique des mouvements tournants ! Pour les besoins de sa cause, le vocabulaire se transformera ; les découvertes, *étrangères* à son laboratoire, vont modifier profondément ses vues « *systématiques* ».

Tout d'abord le mot « microorganisme » très vague suffisait à tout (octobre 1885); il était commode parce qu'il permettait de jeter le filet sur ce qui passait à portée. En juin 1886, l'idée se « précise » ce sont des « *diatomées* ».

En 1887 malgré la communication de Hellriegel on n'ose pas se lancer ; ce sont toujours des microorganismes.

En août 1888, après les remarquables travaux de Beyerinck, Bréal, Prazmowski apparaissent les bactéries, puis les microbes en 1889 ; des diatomées ? pas un mot ; évanouies à jamais.

Quel habile tacticien que M. Marcelin Berthelot !

Voulez-vous avoir une idée typique des changements vraiment hardis opérés, par lui, dans les textes.

Prenez sa note originale (juin 1886) (3) vous y lirez :

« Il ne me paraît pas possible d'isoler ces organismes qui semblent appartenir au groupe des diatomées (4).

Ouvrez maintenant son traité de Chimie végétale (1899), t. I, p. x de la préface (5). Voici son affirmation péremptoire mais inexacte :

« *J'avais montré que cette première fixation par le sol s'opère sous l'influence de certains microbes de « l'ordre des bactériens et MM. Hellriegel et Wilfarth, ainsi que MM. Bréal et Prazmowski ont confirmé « et précisé le rôle de ces microbes.* »

Cette audacieuse assertion est contredite formellement par les faits. Il suffit de se reporter aux notes d'octobre 1885 et juin 1886, de lire la communication d'Hellriegel du 20 septembre 1886, ainsi que les travaux de Beyerinck, Bréal, Prazmowski pour être édifié.

En remontant aux sources, seule ancre de salut, nous finirons bien par démêler cet écheveau embrouillé à plaisir pour les besoins d'une cause détestable.

Lancer une idée vague, appuyée sur des expériences douteuses ou fausses puis s'en prévaloir, dans l'avenir, pour accaparer les découvertes des autres, qui peuvent s'y rattacher est, en vérité, un procédé à la portée de tout le monde.

Avec M. Marcelin Berthelot, nous ne sortons pas des hypothèses jusqu'à ce que d'autres savants aient « *précisé* » ; oh alors ! la revendication est immédiate, et si l'infortuné savant ose protester on lui fait savoir, sans autre forme de procès,..... qu'il n'a qu'à se taire.

Qu'on se rappelle l'apostrophe que lui lançait L. Pasteur en pleine Académie (6) :

« . . . . . . Les hypothèses de M. Berthelot sont absolument gratuites ; jamais, à ma connais- « sance, notre confrère ne s'est donné la peine de les présenter avec honneur en public, c'est-à-dire

(1) Aucune observation ne pouvait démontrer la présence dans le sol d'un microorganisme qui ne trouve son existence que dans l'eau ; l'erreur de M. M. Berthelot est grossière.

(2) On pourrait s'étonner du soin avec lequel nous « précisons » non seulement l'année, mais le mois de la publication d'une note ; nous ferons observer au lecteur que telle est la « méthode » de M. M. Berthelot, lorsqu'il réclame. — (3) *C. R.*, CII, 951, 1886.

(4) En deux lignes, M. M. Berthelot a trouvé le moyen de commettre deux erreurs graves : 1° Ces microorganismes seront bientôt isolés, cultivés, étudiés ; 2° ces microorganismes n'appartiennent pas au groupe des diatomées. — (5) Ou les *C. R.*, CIX, 417 (1889).

(6) *C. R.*, LXXXVIII, 58, 133, 255, 1169 (1879).

« en les accompagnant d'observations et d'expériences personnelles. Des hypothèses comme celle-ci, « ah ! qu'elles donnent peu de peines, qu'elles coûtent peu d'efforts ! Tous, tant que nous sommes, « chercheurs du vrai, et qui ne pouvons nous livrer à cette tâche ardue que par les idées d'expérimen- « tation que nous suggère notre imagination, de telles hypothèses, pardonnez-moi la vulgarité de « l'expression, nous les brassons à la pelle dans nos laboratoires ; elles remplissent nos registres de « projets d'expériences, elles nous invitent à la recherche et voilà tout. Entre M. Berthelot et moi, il y « a cette différence, qu'à cette nature d'hypothèses, je ne fais jamais voir le jour, si ce n'est lorsque « j'ai reconnu qu'elles sont vraies et qu'elles permettent d'aller en avant. M. Berthelot, lui, les « publie. »

A propos de la théorie de l'éther considéré comme un oxyde, J. Liebig s'exprimait à peu près dans les mêmes termes en 1836 (1) :

« Je reconnais, disait-il, l'utilité des hypothèses et des théories dans les recherches de chimie orga- « nique : nous sommes obligés tous les jours, dans nos laboratoires, de nous créer des théories ; nous « ne pouvons faire un pas sans elles ; les expériences les abattent ou les fortifient, mais nous nous « gardons bien de parler, dans nos mémoires, des erreurs qui nous ont conduit à la vérité. »

Découverte de Hellriegel (septembre 1886). — A peine M. Marcelin Berthelot avait il échafaudé son roman des diatomées que, trois mois après, M. Hellriegel, de Berlin, fit connaître le 20 septembre 1886 à la 29e section des naturalistes allemands dans leur 53e séance les premiers résultats de ses recherches sur la fixation de l'azote gazeux atmosphérique par les légumineuses. Il annonçait la continuation de ce travail et s'assurait la collaboration de M. Wilfarth. Leur grand mémoire analysé plus bas, fut publié en 1888.

Cette découverte fit sensation et il nous est revenu qu'à cette nouvelle inattendue un branle bas général eut lieu, là-haut, à Meudon, où sans attendre la publication annoncée, comme il est d'usage entre savants, on se mit rapidement à la besogne dans la voie tracée par Hellriegel.

M. Marcelin Berthelot avoue lui-même (2) :

« . . . . . La découverte avait une signification imprévue par moi et par MM. Hellriegel et « Wilfarth éclairés par mes découvertes antérieures sur les microbes du sol. »

Nous prions le lecteur de vouloir bien se rappeler que nous sommes en septembre 1886 et que les « *découvertes antérieures* » se réduisent à la célèbre (!) expérience d'octobre 1885 et à l'hypothèse des diatomées appuyée par un calcul des plus fantaisiste (juin 1886).

Comment M. M. Hellriegel et Wilfarth furent ils « *éclairés* » par ces « *découvertes antérieures* » ? C'est ce qu'eux mêmes vont nous dire dans un instant.

Le fait capital annoncé par M. Hellriegel fut le suivant ;

L'atmosphère offre des sources d'azote qui suffisent à produire chez les légumineuses une végétation normale ; l'azote gazeux entre seul en jeu.

Les nodosités que les légumineuses portent sur leurs racines sont en relation étroite avec cette fixation.

On peut provoquer, à volonté, la formation de ces nodosités radicales et par conséquent le développement des légumineuses dans des sols ne contenant pas d'azote, si on ajoute aux sols stérilisés une petite quantité de *délayure de terre cultivée.* Enfin le résultat est négatif en l'absence de microorganismes.

En 1888 (3) fut publié un mémoire complet portant sur les résultats de 350 expériences entreprises à la suite de leur première déclaration publique (20 septembre 1886) mentionnée plus haut

Ces expériences ont trait aux conditions de fixation de l'azote par les graminées et les légumineuses ainsi que sur l'enrichissement du sol en azote sous l'influence de ces dernières.

Ces recherches, qui ont fait époque, éclairent d'un jour nouveau non seulement la question capitale de l'assimilation de l'azote gazeux atmosphérique par certains végétaux mais encore fixent le rôle des bactéries vivant en symbiose avec les racines du végétal et déterminent enfin le mécanisme de l'enrichissement du sol sous l'influence des légumineuses.

De 1883 à 1885, ces savants vérifient et confirment les faits déjà annoncés par G. Ville (1857) à savoir :

« . . . . . Que les légumineuses dans un sol à peu près dépourvu d'azote, non seulement « ont montré la plus haute teneur, mais ont véritablement dépassé la moyenne d'azote des produits des « champs obtenus par la grande culture. . . . . . . que la légumineuse (*pisum*) placée dans « les mêmes conditions absolues de végétation au point de vue de l'assimilation de l'azote, s'est com- « portée d'une façon typique et complètement différente de deux graminées (*hordeum, avena*). »

---

(1) *Ann. Ch. et Phy.* (2) LXIII, 163 (1836). — (2) *Chimie végétale,* I, préface X (1899).
(3) *Ann. de la Soc. Agr. française et étrangère,* I, 84, 1890. Traduit de l'allemand par M. Gourier.

Ainsi s'est close l'année 1885.

Il était acquis scientifiquement désormais que les légumineuses se comportent autrement que les graminées.

Un pas de plus était nécessaire pour « préciser » la propriété particulière qu'ont les légumineuses de s'assimiler l'azote libre. Mais comment et dans quelle direction ?

MM. Hellriegel et Wilfarth s'étaient posé quatre hypothèses pour donner une explication du phénomène.

1° Les légumineuses puisaient directement l'azote libre dans l'atmosphère ;

2° Ces plantes, grâce à leur puissant feuillage ont la faculté de s'approprier les faibles quantités d'azote existant en combinaison dans l'atmosphère ;

3° Les légumineuses favorisées par un réseau puissant de racines peuvent absorber l'azote nécessaire dans les couches profondes du sol ;

4° On nie que les légumineuses se comportent de façon spéciale.

Ces savants décrivent alors les expériences faites sucessivement par MM. Lawes et Gilbert, Warington, de Luca, Wolf, Franck, Berthelot, Landolt, Dietzell, Atwater, Joulie, Strecker, Schloesing pour expliquer les gains d'azote avec ou sans l'intermédiaire de cultures.

Hellriegel ajoute (1) :

« Je n'ai pas l'intention et n'éprouve pas le besoin d'entrer dans le détail de ces expériences et de les « critiquer, mais *je demande s'il est quelqu'un au monde qui puisse déduire de leurs résultats, de quelle « manière se fait le gain d'azote si souvent observé dans la culture des légumineuses. Je demande si, de « l'une d'elles ou même de leur ensemble, ressort une seule démonstration de ce fait que les légumineuses « n'ont pas pu s'assimiler directement l'excédent d'azote clairement révélé, mais se le sont nécessairement « assimilé de façon indirecte. Pour moi, cette preuve m'échappe et la plupart des auteurs, à ce qu'il « paraît, ne l'ont pas mieux trouvée que moi.* »

Ces considérations entraînèrent ces savants à partir de deux hypothèses :

Ou la source de l'azote est l'atmosphère ; ou bien la cause qui permettait cette assimilation de l'azote libre existait en dehors des conditions dans lesquelles ils faisaient volontairement leurs expériences.

Ils supposent alors l'existence probable de microorganismes fixateurs de l'azote sur certains champignons qui peuvent, par une attraction réciproque, avoir une existence commune avec des plantes phanérogames plus puissamment organisées.

Ils rappellent qu'ils avaient parfaitement connaissance de l'existence de protubérances radicales qui, d'après les recherches des botanistes (2), étaient remplies de bactéries et de tissus mycoïques. Cela leur semblait indiquer où l'on pouvait chercher, en première ligne, l'explication de la conduite singulière des légumineuses au point de vue de l'assimilation de l'azote. Ils ajoutent :

« . . . . . Relativement à l'introduction que nous avions en vue de microbes et de germes « mycoïques, c'est-à-dire de ces espèces d'organismes en question dans ces études, *rien absolument « rien n'en était encore connu*, et le procédé, on le comprend, ne pouvait être demandé à la pure cul- « ture. Nous nous sommes donc contentés d'employer simplement pour cet usage, de *la terre en disso- « lution* Dans tout sol cultivé sain *c'est un fait bien connu, les microorganismes se rencontrent en quan- « tités innombrables* (3) et dans une bonne terre de champ dans laquelle pendant une longue série « d'années des légumineuses avaient été cultivées, suivant une rotation régulière, devaient aussi se « trouver, en grand nombre, les espèces de champignons qui étaient indispensables pour atteindre « notre but. Ce point admis, sans conteste, il ne nous restait plus qu'une question préalable à résoudre, « à savoir : s'il n'est pas quelque organisme activant l'assimilation de l'azote par les légumineuses. »

Ainsi donc Hellriegel et Wilfarth ont été guidés : 1° par un fait constaté vingt ans auparavant ; c'est-à-dire l'existence probable de bactéries dans les protubérances radicales ; 2° par cet autre fait que le sol est le réceptacle de colonies innombrables de microorganismes dont la présence avait été constatée bien avant les hypothèses de M. Marcelin Berthelot.

Du rapprochement de ces deux faits ces savants ont pu saisir la relation de cause à effet. Des diatomées, pas un mot ; à moins que M. Marcelin Berthelot ne veuille jouer sur les mots et prétendre que les algues microscopiques, dont il sera question plus loin (pp. 244-245) à propos des expériences de MM. Franck, Ar. Gautier et Drouin, Schloesing fils et E. Laurent sont des diatomées.

M. Marcelin Berthelot fait dire quelque part (4) :

« MM. Hellriegel et Wilfarth se demandèrent alors s'il n'y avait pas lieu de rechercher dans ce phé- « nomène (l'assimilation de l'azote), l'intervention de microbes, en s'appuyant comme ils le disent « expressément, sur les expériences que Berthelot avaient publiées au mois d'octobre 1885. »

(1) Ceci se passait dans le courant de l'année 1887.
(2) Woronine, par exemple, en 1866.
(3) Mais non « précisé » par M. M. Berthelot. Voyez les travaux de Th. Schlœsing et Müntz, Gayon et Dupetit, Dehérain et Maquenne, etc. (pp. 230-231).
(4) *Diction. de physiologie de Richet*, article Azote, G. André, 978.

Hellriegel dit « *expressément* » le contraire. Le lecteur a pu d'abord le constater (p. 240) ; mais il insiste, sur ce point, (p. 171) de son mémoire original :

« Il ressort des expériences de Berthelot, qu'une terre cultivée, qu'elle porte ou non des végétaux « peut, dans certaines circonstances favorables, s'enrichir sensiblement en azote, sous une forme qui « ne permet pas à l'eau de pluie de l'entraîner et il attribue ce phénomène à l'activité de bactéries « existant dans le sol.

« D'un autre côté, Franck, dans ces derniers temps, a observé un accroissement de l'azote du sol, « dû à l'action vitale d'algues et de mousses.

« Il y a peut-être lieu de se demander si ces deux constatations ne suffisent pas déjà à expliquer de « tous points l'assimilation de l'azote constatée dans nos expériences. Nous croyons pouvoir affirmer « *qu'il n'en est rien en nous appuyant sur les motifs suivants* :

L'exposé de ces motifs, trop long, ne peut prendre place ici. A citer cependant quelques remarques faites à la suite :

« Tous ces phénomènes, au contraire, n'ont rien d'étrange si l'on admet que les végétaux supérieurs « entrent en rapport étroit avec les microorganismes collecteurs d'azote et que l'influence bienfaisante « de ces derniers a besoin pour s'exercer convenablement de la présence de ces végétaux. . . . . « S'il est vrai, ce que nos recherches s'accordent toutes à démontrer, que la végétation des légu- « mineuses, dans un sol qui est pauvre en azote ou qui en est dépourvu, doit être attribuée à une sym- « biose avec des espèces déterminées de champignons inférieurs, on admettra sans aucune difficulté « que ces cryptogames se propagent dans tous les sols (1) ».

Mais quelle était l'origine de l'azote assimilé par les légumineuses ?

Telle fut la question que se posèrent les savants allemands dès qu'il fut acquis que les tubérosités radicales étaient en relation étroite avec la fixation de l'azote. Puisqu'il n'était pas fourni par le sol, l'unique source devait être l'atmosphère dans lequel l'azote existe tant à l'état d'élément qu'en combinaison avec l'oxygène et l'hydrogène.

Ils en ont donné la démonstration expérimentale en opérant la culture de pois dans un sol d'abord stérilisé, puis additionné d'une infusion de terre ; le tout placé sous une cloche ou dans un ballon comme dans l'expérience classique de Boussingault (2).

L'air qui circulait dans cet appareil avait été préalablement purifié des traces d'azote combiné ; le gain d'azote fut nettement constaté.

Cette démonstration fut faite également par MM. Schloesing fils et E. Laurent. Conclusion identique. Il en sera question plus loin.

Dans sa communication de septembre 1886, Hellriegel avait émis l'opinion que les tubérosités radicales des légumineuses devaient être en relation étroite avec l'assimilation de l'azote gazeux ; ce jugement fut attaqué de toute part ; on lui reprochait de confondre l'effet avec la cause.

Il appartenait à d'autres savants, Bréal, Prazmowski, Beyerinck, de donner plus de précision à la découverte des savants allemands.

Les conclusions principales de ce grand travail furent les suivantes :

1° Les légumineuses diffèrent essentiellement des graminées par leur mode de nutrition relativement à l'azote ;

2° Les graminées ne peuvent satisfaire à leur besoin d'azote qu'au moyen de combinaisons assimilables existant dans le sol et leur développement est toujours en rapport direct avec l'approvisionnement d'azote que le sol met à leur disposition ;

3° En dehors de l'azote du sol, les légumineuses ont à leur service une seconde source où elles peuvent puiser de la façon la plus abondante tout l'azote qu'exige leur alimentation ou compléter ce qui leur manque quand la première source est insuffisante ;

4° Cette seconde source c'est l'azote libre, l'azote élémentaire de l'atmosphère qui la leur offre ;

5° Les légumineuses ne possèdent pas par elles-mêmes la faculté d'assimiler l'azote libre de l'air ; il est absolument nécessaire que l'action vitale des microorganismes du sol leur vienne en aide pour atteindre ce résultat ;

6° Pour que l'azote libre de l'air puisse servir à l'alimentation des légumineuses la seule présence d'organismes inférieurs ne suffit pas, il faut encore que certains d'entre eux entrent en relations symbiotiques avec les plantes.

7° Les tubérosités radicales ne doivent pas être considérées comme de simples substances albuminoïdes ; ils sont dans une relation de cause à effet avec l'assimilation de l'azote libre ;

8° Le sol s'enrichit en azote sous forme de combinaisons organiques ; enrichissement qu'ils expliquent :

(1) C'est ce qu'avaient dit Boussingault et Jodin.

(2) Boussingault opérait de même avec un sol calciné, sans delayure de terre ; delà sa conclusion diamétralement opposée, mais néanmoins exacte pour les conditions où il se plaçait.

a) Par la chute des poussières organiques et organisées ;
b) Par la végétation cryptogamique ;
c) Par les débris végétaux provenant des ramifications des plus fines racines.

Tels sont, en résumé, les faits extrêmement importants découverts par MM. Hellriegel et Wilfarth. Ces faits ont changé subitement l'orientation des recherches de M. Marcelin Berthelot comme la suite va le montrer.

Note de M. Marcelin Berthelot en 1887 (1). — Nouvelle note sur la fixation de l'azote par les terres végétales où nous ne relevons d'intéressant que ces deux assertions gratuites :

« L'origine de l'azote fixé pendant le cours de la végétation paraît donc définitivement éclaircie. »

Eclaircie ? Par qui ?

« Je dois insister sur ce fait acquis par mes expériences à savoir : que la fixation de l'azote libre de « l'atmosphère s'opère par la terre végétale laquelle est très probablement l'intermédiaire principal de « la fixation de l'azote libre dans les tissus des êtres supérieurs ».

Non, M. Marcelin Berthelot, en 1888 Hellriegel et Wilfarth vous annonceront : 1° que la terre n'est pas nécessairement l'intermédiaire : 2° que les légumineuses vivant en symbiose avec des bactéries spéciales, dont vous ne soupçonnez pas l'existence, fixent l'azote *directement*.

Première note de 1888 (2). — M. Marcelin Berthelot nous annonce comme un fait absolument nouveau que :

« La terre n'est pas ainsi qu'on le pense une matière minérale inerte stable et invariable dans sa « composition. . . mais qu'elle est remplie au contraire d'êtres vivants. . . . que vu la né- « cessité de l'oxygène ces microbes sont aérobies ; c'est ce qui résulte des remarques précédentes sur « le rôle de la porosité de la terre lors de la fixation de l'azote et sur l'absence de cette fixation dans « un sol qui tend à se recouvrir de végétaux inférieurs : soit que ces végétaux et les microbes anaé- « robies détruisent directement les fixateurs d'azote soit qu'ils enlèvent simplement l'oxygène indis- « pensable pour leur développement. »

Observons que, pour la première fois, M. Marcelin Berthelot emploie le mot « *microbe* » : ses idées, paraît-il, se « *précisent* » ; il n'y a plus de « *diatomées* ».

Le fait capital découvert par Hellriegel (septembre 1886) a fait pénétrer la lumière au laboratoire de Meudon.

Mais les hypothèses ou les assertions de M. Marcelin Berthelot ne sont vraiment pas heureuses :

1° *M. Schloesing répondra bientôt au sujet de la terre considérée, par tous les savants, excepté par M. Marcelin Berthelot, comme une matière inerte*;

2° *Les microbes fixateurs d'azote gazeux sont aérobies.*

Il n'y a pas, du moins actuellement, plusieurs microbes aérobies fixateurs directs d'azote gazeux vivant dans le sol ; il en existe *un, un seul* et il est *anaérobie* (Winogradsky).

Quant au microbe des tubercules radicaux, il est aérobie et absorbe l'azote gazeux en milieu de culture favorable. Il n'a pu être isolé *directement* du sol. (Mazé, p. 251) ;

3° *Un sol qui tend à se couvrir de végétations inférieures ne fixe pas d'azote.*

Au contraire ce sont ces végétations inférieures (*algues microscopiques, mucédinées*), qui fixent, en partie, l'azote dans le sol (Jodin, Franck, Ar. Gautier et Drouin, Schloesing fils et E. Laurent pp. 245-246).

Toutes choses égales d'ailleurs, une portion du même sol sur lequel on n'a constaté aucune trace de végétations inférieures ne fixe pas d'azote (Schloesing fils et E. Laurent p. 245) à l'inverse de ce qu'avance M. Marcelin Berthelot ;

4° *Les végétaux inférieurs détruisent directement les fixateurs d'azote.*

Le contraire est vrai.

Les recherches de Beyerinck et de Kossowitch (V. p. 251), ont démontré la fixation de l'azote gazeux par symbiose des algues et des bactéries ; il n'y a donc pas destruction des fixateurs d'azote comme l'affirme sans preuve M. Marcelin Berthelot.

5° *Les microbes anaérobies détruisent directement les fixateurs d'azote.*

Rien de tel n'a été observé : au contraire le seul microbe fixateur d'azote connu (Winogradsky, 1894) meurt s'il n'est accompagné d'une mucédinée fixateur d'azote ou de microbes spéciaux aérobies.

Nouvelles expériences de M. Marcelin Berthelot, deuxième note 1888 (3). — Fixation de l'azote sur les terres végétales aussi bien qu'en présence des légumineuses.

Sans attendre les conclusions de Hellriegel annoncées en septembre 1886, ce qui n'est que

(1) *C. R.* CIV, 205, 625 (1887).
(2) *C. R.* CVI, 569 (1888). — (3) *C. R.* CVII, 372 (1888).

conforme aux usages établis entre savants, M. Marcelin Berthelot marche « *parallèlement* (1) » pour nous servir de son impayable euphémisme.

Il confirme la découverte de Hellriegel, mais n'est pas d'accord avec lui quant aux causes d'enrichissement de la terre en azote (V. p. 241).

En pressant le mouvement à Meudon, M. Marcelin Berthelot avait donc réussi à publier sa note en août 1888 alors que le grand travail de Hellriegel et Wilfarth, annoncé en septembre 1886, n'était présenté qu'en novembre 1888. On nous le fait expressément remarquer (2) ; précaution parfaitement inutile ; d'avance nous savions à quoi nous en tenir. C'est la méthode habituelle de ceux qui marchent sur les brisées des autres : ne pas leur donner le temps de publier leurs découvertes.

M. Th. Schloesing père, à propos de la prétention de M. Marcelin Berthelot d'avoir *découvert* que la terre était un réceptacle d'êtres vivants, lui réplique (3) :

« . . . . En lisant les lignes précédentes les lecteurs penseront que l'œuvre de Boussingault, « celle du moins qui concerne la terre végétale est maintenant surannée et ils seront portés à croire « que M. Berthelot a ouvert sur cette question une voie nouvelle à la Science . . . .

« Dans son deuxième mémoire sur la terre végétale (1859) Boussingault dit « . . . Un examen « plus approfondi m'a fait voir d'ailleurs que la terre végétale ne renferme pas seulement de la ma- « tière organisée morte mais aussi des êtres vivants, des germes. . . . . aussi quoiqu'on fasse « on ne saurait enfermer dans un appareil de la terre végétale exempte de germes qui produiront « bientôt une végétation souterraine consommant à son profit une partie des principes fertilisants « . . . . . En un mot il arrive avec la terre végétale convenablement humectée ce que M. Bi- « neau a si heureusement constaté avec l'eau pluviale dans laquelle les cryptogames y naissent, font « disparaître les nitrates et les sels ammoniacaux dont ils fixent l'azote pour se constituer ajoutant « ainsi à l'eau ce qu'elle n'avait pas ; de la matière organisée. . . . . »

« L'idée de M. Berthelot n'est donc pas neuve, ajoute M. Schloesing, la terre est un habitat d'êtres « vivants et non une chose inerte. Au moment où Boussingault écrivait les lignes, qu'on vient de lire « plus haut, Pasteur avait déjà publié ses mémoires sur les ferments lactiques et alcooliques . . . « . . . Depuis lors quelques progrès ont été obtenus ; on a isolé quelques uns de ces êtres et défini « leurs opérations, les conditions de leur vie. Aujourd'hui M. Berthelot s'efforce d'ajouter à ceux qui « nous sont connus un nouveau microorganisme chargé d'une fonction synthétique ; celle de fixer « l'azote gazeux (4). Voilà jusqu'à présent sa part dans l'ensemble des travaux pour lesquels on cherche « depuis 1859 à mieux définir les actions des infiniment petits sur la matière organique de la terre « végétale ».

La réponse de M. Marcelin Berthelot fut typique (5).

« . . . . M. Schloesing a mis en évidence l'opinion de Boussingault qui envisageait surtout « les microorganismes chargés de restituer à l'air et au sol les matériaux que la végétation lui a em- « pruntés.

Boussingault dit le contraire ; il insiste sur le rôle « synthétique » des infiniment petits pour assimiler l'azote des nitrates et constituer « *de la matière organisée* » (V. plus haut même page).

Note de M. Marcelin Berthelot 1889 (6). — Arrivons à la discussion entre M. Schloesing père et M. Marcelin Berthelot au sujet d'une note sur la fixation de l'azote par la terre végétale nue ou avec le concours des légumineuses.

« . . . . . J'ai montré, dit M. M. Berthelot, dans une publication faite au mois d'août 1888 « (*C. R.* CVII, 372), que la fixation de l'azote est exaltée par certaines plantes telles que les légumi- « neuses. Ces divers résultats viennent d'être confirmés par M. Franck et d'une manière indirecte « par un grand travail de MM. Hellriegel et Wilfarth publié en novembre 1888, et relatif entre autre à « l'ensemencement par un extrait aqueux fait avec de la terre végétale de sols stérilisés, au sein des- « quels les légumineuses se développent en même temps que l'azote atmosphérique est fixé ».

A qui donc M. Marcelin Berthelot espère-t-il donner le change ?

Nous savons :

1° que la fixation de l'azote par le sol avec le concours des légumineuses est connue depuis longtemps ; le mécanisme de cette action était à trouver et ce n'est pas le chimiste de Meudon qui l'a découvert (Hellriegel) ;

2° que les trois causes d'enrichissement du sol en azote par les légumineuses ont été énumé- rées par Hellriegel et Wilfarth (v. p. 241) ;

3° que le grand travail des savants allemands avait été, en effet, publié en novembre 1888 mais que le fait principal ; l'ensemencement par une délayure de terre, avait été annoncé le 20 sep- tembre 1886 et que c'est à la suite du bruit fait par cette découverte que M. Marcelin Berthelot s'est jeté délibérément sur les brisées de MM. Hellriegel et Wilfarth, pour exécuter un travail « *parallèle* », sans leur laisser le temps de compléter leurs études (v. p. 243).

(1) *C. R.* CIX, 417 (1889). — (2) *C. R.* CVIII, 700 (1889). — (3) *C. R.* CVI, 1049 (1888).
(4) Ce bacille sera isolé, cultivé par M. Bréal en 1888 et M. Prazmowski en 1889.
(5) *C. R.*, 1214 (1888). — (6) *C. R.* CVIII, 709 (1889).

On remarquera à nouveau avec quel soin jaloux M. Marcelin Berthelot nous informe que son travail « *parallèle* » est d'Août 1888 alors que celui d'Hellriegel et Wilfarth est de Novembre même année. M. Marcelin Berthelot continue :

« . . . . . Les tubercules développés par les racines des légumineuses sont ils le siège spé- « cial de ces microbes ? Sans vouloir trancher cette question, je me bornerai à dire que le jus de ces « tubercules répandu sur la terre nue stérilisée ou non ne lui a pas communiqué, dans les essais que « j'ai exécutés, une aptitude spéciale à fixer l'azote ».

Avec un pareil mode opératoire, M. Marcelin Berthelot a, cette fois, raison de ne rien vouloir « *trancher* ».

« Rappelons, à cet égard, que les seuls faits absolument certains pour établir l'existence des mi- « crobes du sol fixateurs de l'azote sont la stérilisation du sol par la chaleur ; la fixation de l'azote à « l'état de composés complexes analogues aux albuminoïdes phénomènes que j'ai découverts ».

On sait, en effet, avec quelle maîtrise M. Marcelin Berthelot nous a démontré par sa fameuse expérience d'octobre 1885 suivie des analyses et des calculs fantaisistes de juin 1886 (v. pp. 236-237-238), l'existence des microbes fixateurs d'azote dans un sol.

Nous sommes encore à recevoir communication des recherches relatives à ces « *composés complexes analogues aux albuminoïdes* », qu'on aurait dû nous présenter isolés et analysés.— Donc simple hypothèse ; c'est à désespérer, nous n'en sortirons jamais.

Les notes de M. Marcelin Berthelot se suivent sans relâche. A chacune d'elles les revendications montent *crescendo*, âpres, violentes, autoritaires. Il n'admet aucune réplique même courtoise. Nous en aurons un échantillon type dans un instant.

Recherches de M. Th. Schlœsing sur les relations de l'azote atmosphérique avec la terre végétale (1888) (1) — A la suite de longues recherches dont les résultats ne concordaient pas avec ceux annoncés par M. Marcelin Berthelot, M. Schloesing dit :

« Qu'il ne nie pas la possibilité de la fixation de l'azote dans la terre végétale, mais qu'il ne la trouve « pas démontrée avec une précision suffisante par les analyses de M. Berthelot ».

M. Schlœsing est bien difficile ! Et l'expérience de 1885 ? Et l'analyse de 1886 ? Et le calcul qui s'en est suivi ? (v. pp. 235-236-237).

Mais M. Marcelin Berthelot, dont la conviction est faite, déclare qu'il :

« N'entend pas s'attarder plus longtemps dans une discussion stérile (2) ».

Voilà une façon leste de régler ses comptes ! Passons donc aux :

Recherches de MM. Schloesing fils et E. Laurent (1890) (3). — Ces savants présentent une première note où ils rendent d'abord hommage à MM. Hellriegel et Wilfarth (4) :

« Nous tenons en haute estime leurs nombreuses et belles expériences exécutées à l'air libre. Elles « ont été fécondes en résultats importants et ont conduit à cette brillante découverte du rôle des mi- « crobes producteurs de nodosités. Mais s'il fallait reconnaître d'une manière positive l'absorption de « l'azote atmosphérique par les légumineuses, il n'était nullement démontré que l'origine de l'azote « prélevé fut l'azote libre plutôt que les composés azotés de l'atmosphère dont la réalité dans une « quantité d'air illimitée n'est pas une preuve suffisante de leur absorption par les plantes (5) ».

En un mot : L'azote libre est-il absorbé par les plantes ? On lira leur beau mémoire *in extenso* dans les *Annales de l'Institut Pasteur* ; nous en extrayons ce qui suit :

1° Si l'on fait pousser des pois dans un sol presque complètement exempt d'azote, stérilisé par la chaleur puis ensemencé de microbes producteurs de nodosités, ces pois empruntent de l'azote libre à l'air plus de la moitié de l'azote qu'ils contenaient finalement ;

2° Des pois venus en même temps dans un sol identique, mais sans microbes, n'ont point fixé d'azote libre.

Ils ajoutent :

« . . . . . de tout ce qui précède nous tirerons les conclusions suivantes, que nous ne donnons « pas comme nouvelles, mais comme trouvant dans nos expériences une base solide qui leur man- « quait.

a) Les légumineuses peuvent prélever largement l'azote libre de l'atmosphère et faire passer cet azote dans leur propre substance à l'état de combinaison (6).

---

(1) *C. R.* CVI, 805. 898, 1123 et CVII, 290 (1888). — (2) *C. R.* CIX, 417 (1889).
(3) *C. R.* CXI, 750 (1890) et CXV, 659. 732 (1892) et *Ann. de l'Institut Pasteur*, VI, p. 65. 824 (1892).
(4) Cela nous repose des hommages ininterrompus que M. M. Berthelot se décerne à lui-même.
(5) On a vu plus haut (p. 242) que MM. Hellriegel et Wilfarth ont fait cette démonstration.
(6) Kossowitch a prouvé que les légumineuses fixent l'azote gazeux par les racines et non par les feuilles. *Bot. Zeit.* XLIII et XLVII (1892) et Nobbe, *Ann.*, *agr.*, XXIV, 398 (1898).

b) Il y a des plantes vertes inférieures qui possèdent la même propriété.

c) Dans les conditions de nos expériences, les sols nus c'est-à-dire exempts de toute végétation apparente n'ont point fixé d'azote libre en quantité mesurable. L'avoine, la moutarde, le cresson, la spergule n'en ont pas fixé davantage.

L'année suivante ces mêmes savants confirment ces résultats spécialement en ce qui concerne les algues microscopiques (1).

Antérieurement M. Franck d'une part et MM. Ar. Gautier et Drouin d'autre part étaient arrivés à des résultats identiques (2) ; à savoir que les végétaux inférieurs assimilent *directement* l'azote gazeux.

Ces algues microscopiques sont universellement répandues dans les sols ; elles doivent être considérées comme un élément important dans la statique de l'azote en agriculture.

Restait une question ; Les algues vivent elles en symbiose avec les microbes fixateurs d'azote ? ou bien l'assimilation se fait-elle *directement* par la plante ? Beyerinck (3) et Kossowitch ont démontré que les algues et les bactéries existent en symbiose (4).

Nous rappellerons à nouveau, sans nous lasser, que Jodin en 1862 avait prouvé expérimentalement l'assimilation de l'azote gazeux par les champignons microscopiques et marqué le rôle qu'ils devaient jouer en agriculture en raison même (5) de leur grande diffusion dans la nature.

Recherches de MM. Ar. Gautier et Drouin (1886-1892) (6). — Ces savants se sont livrés de 1886 à 1892 à une assez longue série de recherches sur le rôle des différents éléments du sol fertile et l'assimilation de l'azote qu'ils confirment même avec les algues ainsi qu'il a été dit ci-dessus. Quant au mécanisme de cette fixation leurs réserves sont expresses.

Le jour même où la note de MM. Schloesing fils et E. Laurent fut présentée à l'Institut, M. Marcelin Berthelot ne manqua pas, vous pensez bien, d'arborer son Myosotis (7).

« . . . . . La note présentée à l'Académie, dit-il, par MM. Schloesing fils et E. Laurent est « forte intéressante ; elle me paraît clore la polémique relative à la fixation de l'azote libre avec le « concours du sol et des végétaux . . . .
« Les observations faites d'autre part par MM. Hellriegel et Wilfarth, Bréal et Prazmowski que le sol « et les plantes s'enrichissent d'azote sont l'influence des microbes dont j'ai découvert la présence dans « le sol et dont les savants allemands ont reconnu le parasitisme et l'action spécifique sur les racines « des légumineuses ».

M. Marcelin Berthelot n'a pas découvert la présence des microbes dans le sol ; c'est par une habile équivoque qu'il a substitué, à la sourdine, après l'emploi de la délayure de terre par M. Hellriegel, le « microbe » à la « diatomée ».

Ce mot « microorganisme » n'avait rien de spécifique comme il le dit quelque part lui même (8).

Il a fallu, nous ne nous lasserons pas de le répéter, la découverte de Hellriegel et Wilfarth suivie de celles de Bréal et Prazmowski pour faire la lumière au laboratoire de Meudon. M. Marcelin Berthelot continue :

« . . . . . La fixation de l'azote n'a pas lieu, d'ailleurs, d'une façon exclusive ou même prédo- « minante par les végétaux inférieurs proprement dits tels que moisissures, champignons, algues mi- « croscopiques qui peuvent se développer à la surface du sol et dont j'ai signalé plusieurs fois l'exis- « tence ».

Tout cela était connu ; Boussingault en 1861 et Jodin en 1862 avaient signalé l'existence de moisissures, champignons fixateurs d'azote gazeux (v. pp. 229-232).

Voici une autre note assez curieuse, toujours du même auteur (9) :

« . . . . . J'ai montré que cette fixation s'opère sous l'influence de certains microbes et « MM. Hellriegel et Wilfarth et M. Bréal ont confirmé et précisé le rôle de ces microbes . . . En- « fin j'ai établi que certaines terres nues, c'est-à-dire pourvues de leurs microbes avaient la faculté de « fixer l'azote aussi bien en l'absence de végétaux supérieurs qu'avec le concours des légumineuses. « Mes expériences ont été répétées avec succès par M. Franck de Berlin puis par M. Péchard (10) et « d'une manière plus décisive par M. Tacke (11) ».

Impossible d'y échapper ; nous sommes obligé de nous répéter.

M. Marcelin Berthelot n'a jamais connu que les « diatomées ». MM. Bréal, Prazmowski, Beyerinck ont déterminé la nature *bactérienne* de l'infiniment petit fixateur d'azote gazeux.

Il n'est vraiment pas facile de suivre M. Marcelin Berthelot dans les méandres de sa subtile argumentation — non pas capricieuse — mais parfaitement calculée.

---

(1) *C. R.* CXIII, 776, (1891). — (2) *C. R.* CVI, 754, 863, 944, 1174, 1232, 1605 (1888).
(3) *Bot. Zei.*, 625 (1890). — (4) *Bot. Zei.*, XCVII (1894). — (5) Rôle pressenti pour Boussingault en 1861.
(6) *C. R.* CVI, 754, 863, 944, 1098, 1174, 1232 (1888) et CXIII, 120, (1891) et CXIV, 19 (1892).
(7) *C. R* CXI, 753 (1890). — (8) *Chimie végétale et agricole*, I, 381. MM. Berthelot.
(9) *C. R.* CIX, 417 (1889). — (10) *C. R.* CIX, 445 (1889). — (11) *Land. Jahr*, 489 (1889).

Patience nous arriverons à tirer l'affaire au clair !

Nous voici donc à l'année 1892. Nous trouvons une note de M. Marcelin Berthelot intitulée : *Nouvelles recherches sur la fixation de l'azote atmosphérique par les microbes* (1). — Cette étude s'applique à la fixation de l'azote par l'intermédiaire de l'acide humique :

« . . . . . . J'ai établi, dit-il, la fixation de l'azote atmosphérique par les microbes contenus « dans la terre végétale et cette vérité acceptée aujourd'hui après de longues discussions. . . . . « . . . . . la fixation de l'azote a lieu par l'intermédiaire de certains microbes de l'ordre des « plantes inférieures contenues au sein de la terre végétale. Elle s'accomplit sur les principes orga- « niques que l'analyse constate dans le sol... »

L'équivoque est flagrante ; il n'y a plus de distinction entre le microbe et la plante inférieure ; le sol nu ou chargé d'algues microscopiques ; aussi cette note n'a-t-elle pas passé sans encombres à l'Académie dont l'atmosphère, ce jour-là, sentait la poudre :

M. Th. Schloesing répond aussitôt (2) :

« . . . . . . Si je laissais passer, sans la contester, une affirmation aussi formelle on croirait « qu'après avoir soutenu que la terre nue ne fixe pas en général l'azote gazeux, j'ai maintenant changé « d'avis. Je tiens à éviter toute méprise sur ce point. Aujourd'hui quand on parle de fixation d'azote « atmosphérique sur la terre végétale il est devenu nécessaire de distinguer le cas ou la terre mise en « expérience demeure nue, c'est-à-dire exempte de toute végétation apparente du cas ou apparaissent « des plantes inférieures. »

C'est évident ; mais M. Marcelin Berthelot ne tient nullement à faire ces distinctions qu'il qualifie certainement de « subtiles ».

M. Schloesing explique alors que les expériences de M. Marcelin Berthelot n'ont porté que sur des sables argileux, (Expérience de Meudon, 1885) ; que le cas où les plantes inférieures apparaissent, montre indubitablement la fixation de l'azote et il ajoute avec une pointe de malice :

« . . . . . . Mais je tiens pour certain que M. Berthelot ne songe pas à en revendiquer la dé- « monstration et que par conséquent ce n'est pas d'elle dont il veut parler quand il dit « *et cette vérité « acceptée aujourd'hui après de longues discussions* » mais cette vérité là rencontre encore trop de contra- « dicteurs pour qu'on puisse la considérer comme acceptée aujourd'hui. »

M. Marcelin Berthelot riposte (3) qu'il a montré le premier l'existence de microbes fixateurs d'azote contenus dans la terre. Il rappelle avec satisfaction sa trop célèbre expérience de 1885, mais il oublie de mentionner les découvertes autrement importantes et convaincantes de Bréal, Prazmowski, Beyerinck, Schloesing fils et Laurent, etc., etc.

Et toujours modeste :

« . . . . . . C'est cette démonstration que je revendique. Le fait que j'avais annoncé je veux « dire la fixation de l'azote sur la terre, par suite d'un phénomène vital, a été vérifié depuis par des ob- « servateurs trop nombreux en Allemagne, en France et en Europe pour que les doutes soulevés à l'ori- « gine aient pu être maintenus. »

L'assertion de M. Marcelin Berthelot est « *volontairement* » inexacte ; Hellriegel et Wilfarth n'ont pas « *vérifié* » ainsi qu'il a été établi plus haut (v. p. 241) les vagues hypothèses de M. Marcelin Berthelot étayées sur une expérience *radicalement fausse*. Les savants allemands ont établi, au contraire, de leur propre initiative, en se défendant résolument d'avoir été inspirés par les expériences de M. Marcelin Berthelot (v. p. 241) la vérité dont il s'agit, à savoir : *l'enrichissement du sol en azote sous l'influence des légumineuses ; et l'assimilation directe de l'azote par ces dernières.*

D'autre part MM. Ar. Gautier et Drouin, Schloesing fils et E. Laurent M. Franck, ont démontré, avant M. Berthelot et contrairement à son affirmation (v. pp. 244-245), la fixation de l'azote avec le concours des algues microscopiques.

Continuons. M. Marcelin Berthelot toujours gracieux ajoute :

« . . . . . . Aussi paraîtrait-il étrange de voir réclamer la découverte par des savants venus « à la dernière heure (4) que se sont bornés à la vérifier et à en préciser le mécanisme . . . . « Pour me servir d'expressions employées pour Berzelius objet d'un procédé analogue. « *Cette manière « d'agir est sans précédent dans l'histoire des sciences* ».

Ce qui est sans précédent dans l'histoire des sciences, c'est l'aplomb avec lequel M. Marcelin Berthelot soutient, contre toute évidence, une revendication manifestement inexacte.

---

(1) *C. R.* CXV, 569 (1892). — (2) *C. R.* CXV, 636 (1892). — (3) *C. R.* CXV, 637 (1892).

(4) M. M. Berthelot, lui, n'arrive jamais à la dernière heure pour réclamer, même ce que ne lui appartient pas.

M. Schloesing très pacifique, mais émerveillé de ce tour d'escamotage répond à la séance suivante (1) :

« . . . . . J'ai montré l'exagération de certaines prétentions de M. Berthelot, je l'ai fait en « termes très nets mais sans me départir des égards dus a un confrère.

« Dans la réponse de M. Berthelot, au contraire, je trouve des allégations sur mes intentions et mon « caractère qui mettent la discussion sur un terrain où il m'est impossible de la poursuivre ».

Cette passe d'armes académique nous rappelle, à propos, celle que Pasteur, nullement disposé à céder un pouce de terrain, quand il croyait avoir raison, eut avec M. Marcelin Berthelot au sujet d'un écrit posthume de Claude Bernard visant la ruine de ses doctrines.

Ces notes publiées, avec plaisir, par M. Marcelin Berthelot, à l'insu de Pasteur, furent l'objet, entre ces deux savants, d'attaques et de ripostes qui laissèrent M. Marcelin Berthelot « *quelque peu meurtri* » par la réfutation qu'en fit Pasteur.

Pasteur commence ainsi (2) :

« C'est à notre confrère M. Berthelot que l'on doit la mise au jour de ces notes diverses écrites de « la main de l'illustre physiologiste pendant le mois d'octobre 1877 et retrouvées accidentellement dans « ses papiers par l'un de ses jeunes préparateurs M. d'Arsonval. . . . . Les vingt dernières li- « gnes sont la condamnation absolue, sans restriction, de mes vues au sujet de la fermentation en gé- « néral et de la fermentation alcoolique en particulier.

« J'ai eu la curiosité de voir le manuscrit même de Claude Bernard, M. d'Arsonval a eu l'obligeance « de m'aider à le collationner avec l'édition qui en a été donnée par la *Revue Scientifique* (3). J'ai cons- « taté que l'article de la Revue renferme des changements nombreux (4). . . . .

« Peut être aurais-je pu prévoir que derrière l'obstacle dressé inopinément contre mes travaux par « la publication d'un manuscrit posthume de Claude Bernard je trouverais notre confrère M. Berthe- « lot (5) ; mais jamais je me serais attendu aux appréciations que je viens de reproduire.

« Par quel artifice de dialectique subtile M. Berthelot peut-il produire des assertions, suivant moi, « aussi contraire à l'évidence ? »

On l'entend « contraire à l'évidence » comme dans la discussion avec M. Schloesing.

« . . . . . Lorsqu'à l'exemple de Claude Bernard M. Berthelot aura tenté d'appuyer par l'ex- « périence ses hypothèses (6) aujourd'hui sans valeur parce qu'elles sont toutes gratuites, s'il découvre « un ferment alcoolique soluble, j'applaudirai à sa découverte qui sera des plus intéressante et ne « me gênera aucunement ; mais s'il arrive a des conclusions contraires aux principes que j'ai établis, « je l'assure ici que je m'empresserai de faire pour son travail ce que j'ai fait pour celui de Claude Ber- « nard, c'est-à-dire que je m'efforcerai d'en démontrer les défaillances et l'impuissance. Jusque là je n'ai « pas à me préoccuper de ses vues préconçues qui ne sauraient atteindre des faits et des conclusions « que je crois avoir rigoureusement démontrées

« Quoique M. Berthelot se défend « d'avoir coutume de caractériser lui-même la méthode et la lo- « gique de ses contradicteurs » qu'il me permette de lui dire que c'est ce qu'il fait ici de la manière la « plus directe. C'est son droit comme c'était le mien vis-à-vis de Bernard et de lui-même ; je ne l'en « blâme nullement, mais je dois faire observer qu'il en use dans des termes que ne sont pas du tout « conformes à la vérité de l'Histoire ; car c'est d'Histoire qu'il s'agit ».

La vérité de l'Histoire ! mais c'est elle que nous poursuivons ici !

Cette citation n'est pas comme on pourrait le croire un hors-d'œuvre ; elle a été faite pour bien montrer, qu'à quinze ans d'intervalle, nous retrouvons de la part du même chimiste le même déni de justice, la même tactique d'accaparement, les mêmes mouvements tournants qui ne trompent plus, d'ailleurs, personne.

Fermons notre parenthèse et reprenons le cours de notre exposé qui touche, du reste, à sa fin.

Lawes et Gilbert Petermann (1890-1894). — Les travaux de Hellriegel et Wilfarth furent confirmés dans leur intégralité par Lawes et Gilbert (7) d'une part et par A. Petermann (8) d'autre part dans trois mémoires où le nom de M. Marcelin Berthelot ne fut pas une seule fois prononcé ainsi qu'on nous le fait remarquer avec quelque amertume (9).

---

(1) *C. R.* CXV, 703 (1892).

(2) *C. R.* LXXXVII, 125, 185, 813 (1878) et une brochure ayant pour titre : « Examen critique d'un écrit posthume de Claude Bernard sur la fermentation, Gauthier-Villars (1879).

(3) *Revue Scientifique*, 20 juillet 1878).

(4) Pasteur en a compté 75 environ et nous aussi.

(5) Pasteur connaissait à fond le caractère de son « ami et éminent confrère ».

(6) Des hypothèses et toujours des hypothèses !

(7) *Proceed. Roy. Soc.* XLVII. 85, (1890).

(8) *Recherches de Chimie et de Physiologie appliquée à l'agriculture*, II, 207, 209, 265 Bruxelles, Paris, Liège (1894).

(9) *Dict. de Physiologie de Richet*, article azote, G. André,, p. 987.

Études sur les protubérances radicales des légumineuses

Cette question, très étudiée, a exercé la sagacité de bien des savants ; on a longtemps discuté tant sur leurs caractères essentiels que sur leurs fonctions.

Nous en ferons ici une rapide esquisse en insistant un peu plus sur les travaux modernes.

Ces nodosités furent découvertes par Malpighi en 1687, mais la plupart des physiologistes ou chimistes agronomes les regardaient comme sans importance pour l'absorption de l'azote gazeux.

Woronine, le premier, en 1866 (1) appela l'attention sur les innombrables corpuscules de leur protoplasma, corpuscules ressemblant à des bacilles et il admettait déjà que ce sont des microorganismes vivant en symbiose avec les légumineuses et fabriquant des aliments au profit de l'association. Mais il ne concluait pas à la fixation de l'azote ; c'est la démonstration absolument nette de cette relation qui constitue la découverte d'Hellriegel.

Il est cependant assez curieux de remarquer que Kuhn et Rautenberg (2) à propos de culture de fèves rappellent, sans citer la publication, dans leur mémoire de 1864 que Lachmann avait déjà eu l'idée que les tubercules radicaux des légumineuses pouvaient bien être en relation avec la fixation de l'azote.

Des preuves ? Aucune ; simple hypothèse ; comme fut à Meudon en 1885 une hypothèse gratuite que les diatomées étaient des fixateurs d'azote gazeux.

Ces tubercules furent regardés longtemps comme des formations pathogènes, des galles. Nobbe (3) et de Vries (4) sont d'avis que ces organes emmagasinent les aliments azotés.

Brunchorst, Tschirch, Franck, Landströem et Marshall Ward, Vuillemin, Prazowski, Delpins, Prilleux pensent, avec des variantes, que les petits corpuscules qui se rencontrent dans ces tubérosités sont « des corps albumineux de la nature des champignons se liant à la vie même des « plantes ». Schindler (5) admet, sans preuves expérimentales, que ces tubérosités jouent un rôle important dans l'assimilation de l'azote.

Ce fut M. Prilleux (6) qui remarqua, le premier, en 1879, que le développement des nodosités sur les racines peut être provoqué par l'introduction, dans le milieu de culture, de racines pourvues de semblables organes.

Même année (1879), c'est-à-dire six ans avant l'expérience de Meudon (1885), M. Franck (7) — nous avons dejà relaté cette curieuse observation — démontre qu'il existe, dans le sol, des germes de microorganismes dont l'existence se liait avec celle des légumineuses. Il empêchait leur formation en « *stérilisant* » le sol.

Conclusions générales formulées par Hellriegel et Wilfarth au sujet des nodosités. — Sur ce point spécial on lira dans leur grand mémoire les conclusions très nettes des savants allemands qu'ils condensent en affirmant que ces tubérosités sont des organes d'assimilation de l'azote.

« . . . . . . Qu'ils ont le droit de s'en tenir à leur affirmation ; c'est-à-dire que la fonction de « ces tubérosités est en rapport déterminé avec la faculté qu'ont les légumineuses de puiser l'azote à « une source complètement indépendante du sol, et de nombreuses raisons nous permettent, en outre, « d'affirmer qu'il y a là un rapport de cause à effet. »

Observons, en passant, que contrairement aux affirmations de M. Marcelin Berthelot qui veut, *pour les besoins de sa cause*, que le sol serve d'intermédiaire, observons, disons-nous, que les racines puisent l'azote *directement* dans l'atmosphère.

Kassowitch a confirmé le fait en 1892 (8), et les travaux suivants (v. p. 251), corroboreront également l'observation d'Hellriegel et Wilfarth.

Travaux de M. Bréal (1888). — Hellriegel et Wilfarth avaient fourni une preuve « *indirecte* » de la présence du microbe producteur de nodosités et par conséquent celle de l'absorption de l'azote gazeux.

M. Bréal en a donné la preuve « *directe* » (9). Il a vu, décrit, cultivé, ensemencé la bactérie comme on cultive et ensemence une bactérie quelconque dans un bouillon de culture approprié.

C'est la démonstration scientifique — ici pas d'hypothèses — de la nature *bactérienne* de ce microorganisme.

Ce bacille est aérobie. Il meurt à 60°-70°, ne provoque ni oxydation, ni fermentation. *Une culture de ce bacille n'assimile pas l'azote libre.* (Beyerinck) (10).

Mais M. Bréal va plus loin. Il inocule à des racines de plantes très jeunes les bactéries qui

---

(1) *Die Landwst*, VII, 358 (1866). — (2) *Ann. des Sc. nat. Bot.*, VII (1866). — (3) *Die Landwst*, X, 99.
(4) *Landw. Jahr*, VI, 935. — (5) *Bota cent.*, XVIII, 84.
(6) *Bull. de la Soc. bot. de France*, XXVI, 98 (1879).
(7) *Ueber die parasiten bot. zei.*, n°s 24 et 25 (1879). — (8) *Bot. zeit.*, XLIII et XLVII (1892).
(9) *C. R.*, CVII, 397 (1888) et CIX, 670 (1889). Les recherches de Beyerinck (*Bot. Zei*, n°s 46-50) (1888) et celles de Prazmowski (*Ann. agr.*, XV, 137) (1888) sur le même sujet, n'avaient pas comme celles de Bréal, un caractère de netteté indiscutable.
(10) M. Mazé (1897), en se plaçant dans des milieux de culture convenables, démontrera, *au contraire*, la fixation de l'azote gazeux par le microbe des nodosités (V. p. 252).

avaient été prélevées tantôt sur les tubercules eux-mêmes tantôt dans des bouillons de culture. Cette inoculation a toujours déterminé le développement de nombreux tubercules radicaux fixateurs de l'azote gazeux.

Travaux de M. Prazmowski (1889). — M. Prazmowski (1) dans une communication faite au congrès des naturalistes Polonais conclut au parasitisme d'une bactérie (*clostridium butyricum*) : d'où la faculté par la légumineuse d'absorber l'azote atmosphérique.

Pour lui, la symbiose n'est pas douteuse, mais les tubercules n'en seraient pas moins des produits anormaux. M Prazmowski fait l'éloge des travaux de M. Bréal. « Ils sont, dit-il, une confirmation complète des recherches de MM. Hellriegel et Wilfarth ».

Recherches de M. E. Laurent (1891) (2). — Ce savant s'est appliqué à démontrer, rigoureusement que l'intervention d'un germe est nécessaire au développement des nodosités.

Il en a donné la preuve décisive, et tire de son travail la déduction suivante :

« Tout nous fait donc supposer que les microbes fixateurs d'azote ne vivent pas à l'état autonome « dans la terre et que leurs germes n'y sont introduits que par la pourriture des nodosités. Toutes les « terres ne renferment pas le germe du microbe (3) des nodosités »

Recherches de M. Marcelin Berthelot (1893). — Cette question du bacille des nodosités, que M. Marcelin Berthelot n'avait pas découvert, l'a tout naturellement amené à s'occuper des cultures microbiennes.

Aussi en 1893 (4), il pense :

« . . . Qu'on n'a pas décidé jusqu'ici si les principes enrichis en azote constituent les composants « permanents des tissus des microorganismes ou s'ils ne font que traverser les tissus de façon à en sor- « tir modifiés dans leur composition, comme on l'admet aujourd'hui pour la fixation de l'oxygène par « les mycodermes de la fermentation acétique. »

Notons en passant que M. Marcelin Berthelot fait semblant d'ignorer que Jodin, trente ans auparavant (1862) avait établi que l'azote est partie intégrante du tissu des mucédinées (p. 233).

A Meudon on se livre donc à la culture : 1° des bactéries extraites du sol et employées soit à l'état d'espèces pures, soit à l'état de mélanges; 2° de bactéries de lupin; 3° des semences pures d'*aspergillus niger*; 4° des semences d'*alternaria tenuis*; 5° un *gymnoascus*; 6° diverses espèces de champignons.

Ces expériences furent conduites de manière à constater la fixation de l'Azote par la méthode la plus directe et la plus certaine c'est-à-dire par le dosage dans les principes organiques renfermés au sein du vase où s'opérait la culture.

Le gain d'azote a oscillé entre 37 et 150 %.

Sa conclusion est :

« Qu'il existe des microorganismes d'espèces fort diverses exemptes de chlorophylle et aptes à fixer « l'azote, spécialement certaines bactéries du sol . . . . Cette nutrition est corrélative de la des- « truction de certains principes hydrocarbonés tels que le sucre et l'acide tartrique jouant, en quelque « sorte, le rôle d'aliments pour les bactéries et les microorganismes. »

Éclairé par les recherches de Bréal, Prazmowski, Beyerinck, il échappe, cette fois, à M. Marcelin Berthelot de faire la distinction entre la bactérie et le microorganisme.

Il est intéressant également de mettre en regard de la citation qui vient d'être faite, le texte de la note de Jodin en 1862 (p. 232) :

« . . . Aujourd'hui j'établis que la substance des mucédinées est riche en azote (4 à 6 %). . . « . . que des préparations composées avec du sucre et de l'acide tartrique, de la glycérine, etc., etc., « additionnées de phosphates quoique très sensiblement exemptes de composés azotés organiques ou « minéraux, peuvent cependant produire de très riches végétaux mycodermiques. »

Le rapprochement n'est-il pas piquant et suggestif surtout quand on ne cite pas Jodin ? M. Marcellin Berthelot ajoute :

« . . . Le point de départ de la fixation de l'azote réside non dans les végétaux supérieurs mais « dans certains microorganismes inférieurs qui peuplent la terre. »

Rien de nouveau : 1° Boussingault a établi expérimentalement en 1861 l'enrichissement de la

---

(1) *Ann. agr.* XVI, 137 (1889).
(2) *Ann. de l'Inst. Pasteur*, V, 105 (1891).
(3) Le *Rhizobium* ou *Pasteuria ramosa*.
(4) *C. R*, CXVI, 842 (1893) et *Ann. ch. et phy.* (6), XXX, 411 (1893).

terre en azote par la jachère et il a pensé, un moment, en trouver la cause dans l'assimilation de l'azote atmosphérique par les mycodermes (p. 229) ; 2° Jodin, en 1862, a prouvé que les champignons microscopiques répandus à profusion dans la nature sont des fixateurs d'azote gazeux ; fait vérifié trente ans plus tard par M. Marcelin Berthelot lui même, sans qu'il daigne rappeler, une seule fois, le nom de (Jodin p. 233) ; 3° Hellriegel a démontré *indirectement* l'existence de microorganismes fixateurs d'azote vivant en symbiose avec le végétal ; 4° Bréal, Prazmowski, Beyerinck ont fait la preuve *directe* ; l'infiniment petit a été isolé et cultivé ; 5° Ar. Gautier et Drouin, Franck, Schlœsing fils et E. Laurent ont établi que les algues microscopiques sont une des causes d'enrichissement du sol en azote contrairement à l'assertion de M. Marcelin Berthelot sur « l'absence de cette fixation dans un sol qui tend à se recouvrir de végétations inférieures » (1). Quelques mois plus tard M. Winogradsky de Varsovie présentait une note à l'Académie des Sciences (2) sur l'*assimilation de l'azote par les microorganismes* qu'il cultive dans des solutions rigoureusement dépourvues d'azote et contenant des sels minéraux et du sucre. Le sucre est brûlé ; il y a gain d'azote que l'on dose, comme dans les expériences de M. Marcelin Berthelot, sur la totalité de la culture à l'état sec.

Intervention immédiate de M. Marcelin Berthelot (3).

« La doctrine de la fixation de l'azote que j'ai introduite dans la science, etc., etc., etc. . . . . »

Ah ! oui nous la connaissons la doctrine de M. Marcelin Berthelot ; elle est basée, comme l'a dit M. Franck, sur une déduction arbitraire d'une expérience sans valeur ! (p. 237).

Mais la question de savoir s'il existait une ou plusieurs espèces de bactéries assimilant l'azote gazeux restait ouverte ; ce n'est pas M. Marcelin Berthelot qui l'a résolue. M. Winogradsky, le premier, a isolé, cultivé, étudié la *seule* bactérie *tirée du sol* capable de fixer le gaz azote (4).

Cette bactérie se cultive dans le vide sur des tranches de carottes par la méthode de M. E. Roux.

Elle est anaérobie et jouit d'une singulière propriété. Dans le sol elle est toujours accompagnée de deux autres bacilles plus petits. Ensemencée à l'état de pureté, elle refuse de croître, mais si l'on y introduit les deux autres bacilles ou une mucédinée quelconque, la fermentation et le développement du bacille spécifique commence aussitôt.

« C'est là, dit ce savant, une condition que ce bacille, très répandu dans le sol, y trouve partout réa-
« lisée, et il me semble que ce fait jette un jour nouveau sur les causes du pullulement des anaérobies
« vrais dans un milieu si bien aéré que la terre. »

Ce bacille se rapproche du *clostridium butyricum* de Prazmowski, mais c'est une espèce non décrite qu'il propose d'appeler *clostridium pasteurianum.*

A la suite de très nombreuses expériences sur dix espèces microbiennes extraites du sol M. Winogradsky conclut :

1° Que pas une de ces dix espèces y compris l'aspergillus et un champignon de nature indéterminée n'a assimilé d'azote libre, seul le *clostridium pasteurianum* a absorbé l'azote ;

2° Les microbes isolés par la culture sur la gélatine en plaque n'ont pas, dans la majorité des cas, absorbé d'azote ;

3° Pas un de ces microbes n'a pu se développer dans un milieu totalement dépourvu d'azote. Le *clostridium pasteurianum* est unique à ce point de vue. Lui seul peut fixer l'azote en quantité suffisante pour ses besoins depuis le commencement jusqu'à la fin de la végétation.

Contrairement aux assertions de M. Marcelin Berthelot qui voit partout, sans donner de preuves, des micobes *aérobies* fixateurs d'azote, M. Winogradsky, d'accord avec M. Claudio Fermi (5), démontre qu'il ne connaît actuellement qu'une seule espèce de microbe fixateur d'azote et qu'elle est *anaérobie.*

Ici, et pour cause, pas de réclamation de la part de M. Marcelin Berthelot.

Travaux de Beyerinck et de Kossowitch. — Les travaux de MM. Schloesing fils et E. Laurent, ainsi que ceux de M. Franck avaient laissé en suspens la question de savoir si les algues fixateurs d'azote vivent en symbiose avec des bacilles spéciaux.

Les recherches de Beyerinck (6) puis celles de Kossowitch (7) ont prouvé que l'association des algues et des bactéries préside à la fixation de l'azote gazeux. M. Duclaux, dans une étude sur la *symbiose* en général, est du même avis que les deux savants précités (8).

De ce fait il reste donc acquis, sans réplique, contrairement aux assertions de M. Marcelin Berthelot, que les plantes absorbent *directement* l'azote gazeux sans passer par l'intermédiaire du sol.

(1) *C. R.*, CVI, 569 (1888). — (2) *C. R.*, CXVI, 1385 (1893).
(3) *C. R.*, CXVI, 1388 (1893). — (4) *C. R.*, CXVIII, 353 (1894).
(5) *Ann. microg. du Dr Miquel*, 519 (1896). — (6) *Bot. zeit.*, 625 (1890).
(7) *Bot. zeit.*, 124 (1894). — (8) *Ann. de l'Inst. Pasteur*, VIII, 728 (1894).

Ce fait a été ultérieurement confirmé par les observations de MM. Nobbe et Hiltner sur l'acacia sauvage. (*Robina pseudacacia*) arbre de la famille des légumineuses qui absorbe l'azote atmosphérique *directement* par les nodosités de ses puissantes racines sans que les feuilles ou le sol interviennent en aucune façon ([1]).

Travaux de M. Mazé (1897) ([2]). — La fixation de l'azote libre par les légumineuses n'étant plus constestée, le point indécis était le mécanisme même de cette fixation.

Le mot de *symbiose* était un mot abstrait qu'on mettait à la place de notions concrètes que la science ne possédait pas.

Par ses recherches sur le bacille des nodosités des légumineuses M. Mazé a fait la lumière sur ce point précis.

Placé dans un milieu de culture favorable, ce microbe fixe l'azote *sans le secours de la plante*. Il est donc acquis que la *symbiose* n'est pas nécessaire pour expliquer la fixation de l'azote par le microbe. En d'autres termes il ne nait point une force nouvelle du concours de ces deux êtres dont l'action serait nécessaire pour faire entrer l'azote libre dans les composés organiques ou organisés et l'hypothèse adoptée par M. Duclaux reçoit ainsi la consécration de l'expérience.

Il n'est pas inutile de faire remarquer en passant que, jusqu'à présent, personne n'a isolé *directement* du sol le bacille des nodosités des légumineuses.

Travaux de M. Julius Stoklasa de Prague (1896-1900). — D'après ce savant, l'assimilation de l'azote gazeux par les plantes, en dépit des études nombreuses qui lui ont été consacrées, présente encore des points obscurs.

Ses travaux de 1896 ([3]) ont porté sur les deux questions suivantes :

1° *Les légumineuses non pourvues de tubercules* peuvent-elles assimiler l'azote gazeux ? Conclusion. Les algues et les bactéries du sol joueraient un rôle plus actif que les bactéroïdes des tubercules dans l'assimilation de l'azote par les *lupus* ;

2° *L'assimilation de l'azote gazeux a-t-elle lieu par le protoplasma des plantes vertes autres que les légumineuses ?*

Conclusion. Comme Franck l'a prétendu, cette propriété serait commune à l'ensemble des phanérogames.

Pour le moment, on peut déduire des expériences de Stoklasa que les légumineuses, en l'absence même des bactéries des tubercules, peuvent assimiler l'azote gazeux grâce surtout aux algues et bactéries du sol et que les plantes non légumineuses, avec le secours de ces microorganismes, ont également le pouvoir de fixer ce gaz.

Travaux de M. Stoklasa à propos de l'alinite ([4]). — M. Caron d'Ellenbach avait isolé une bactérie capable de fixer l'azote gazeux *au profit des céréales*.

Des cultures pures de ce bacille avaient été mises en vente dans le commerce sous le nom d'*alinite* et présentées comme engrais *pour toutes les céréales*.

M. Stoklasa s'était proposé, dans ce nouveau travail de répondre aux deux questions suivantes :

1° *Le bacille de Caron est-il une espèce nouvelle ?* Sa réponse fut négative. C'est le *bacillus megatherium* de Bary très répandu dans les eaux et dans les sols ;

2° Est-il fixateur d'azote ?

L'espèce est aérobie et détruit les nitrates. C'est un microbe qui possède à un très haut degré le *pouvoir de solubiliser l'azote des matières organiques*.

Le phénomène s'accompagne de la production de composés amidés de la *série grasse* ([5]) ; le soufre des matières albuminoïdes passe à l'état d'acide sulfurique.

En tant que fixateur d'azote, les résultats concernant ce microbe, ont été contestés par Franck de Berlin.

L'ensemencement en grand de l'*alinite* a donné lieu à des mécomptes que M. Stoklasa, dans une lettre adressée à M. P. P. Dehérain ([6]), explique ainsi :

« Quand les conditions, dit-il, se sont trouvées favorables à l'activité de l'*alinite*, le microbe a fixé de « l'azote. Quand, au contraire, ces conditions n'ont pas été remplies, les effets ont été nuls ; de là des « divergences de résultats constatés. »

En d'autres termes, le « milieu », pour M. Stoklasa, a une influence décisive sur les phénomènes observés.

---

(1) *Ann. agr.*, XXVI, 265 (1900).
(2) *Ann. de l'Inst. Pasteur*, XI, 44 (1897) et XII, 1-128 (1898) et XIII, 145 (1899).
(3) *Ann agr.*, XXII, 184 (1896).
(4) *Ann. agr.*, XXIV, 171 (1898).
(5) C'est la première fois que l'on « précise » la nature de ces composés amidés dont M. M. Berthelot avait, par pure hypothèse, admis la présence. MM. Gayon et Dupetit avaient prudemment dit « peut-être » à propos de la formation de ces corps (1882) (v. p. 232).
(6) *Ann. agr.*, XXIV, 174, 253 (1898) et XXVI, 353 (1900).

Les hydrates de carbone, surtout les pentoses ($C^5H^{10}O^5$) xylose, arabinose jouent un rôle capital dans le développement et l'énergie vitale du *bacillus megatherium.* Or le xylose et l'arabinose existent naturellement dans le sol ; le bacille les emploie à la formation de ses cellules.

Stoklasa fait remarquer que la présence de ces pentoses détermine non seulement la fixation de l'azote de l air mais encore une forte destruction des nitrates et des nitrites du sol.

Autre point très important découvert par ce savant :

Il a isolé un nouveau bacille compagnon de travail du *bacillus megatherium et sans lequel l'alinite ne pourrait fixer l'azote atmosphérique.*

L'action de l'*alinite* est double. Il y a 1° solubilisation des réserves azotées du sol par le *bacillus megatherium* ; 2° fixation de l'azote libre par le nouveau bacille.

Il est donc indispensable que les deux bacilles soient réunis pour que l'*alinite* agisse.

Inutilité de l'emploi de la nitragine ou de l'alinite. — Nous avons dit (p. 237) qu'on avait essayé de tirer parti de la découverte d'Hellriegel et Wilfarth en répandant sur les terrains destinés aux légumineuses les bactéries qui se fixent sur leurs racines. Il existe deux méthodes, celle de Salfeld et celle de Nobbe et Hiltner.

Les essais de Salfeld qui datent de 1887 s'adressent à la bonne terre qui a porté récemment des légumineuses (p. 237).

Les travaux de Nobbe et Hiltner ont eu pour but de simplifier le procédé par l'emploi des cultures pures comme pour *l'anilite* ; ces cultures ont reçu le nom de *nitragine* (azote rendu actif).

Il semble que l'usage des cultures pures tant en *alinite* qu'en *nitragine* ne soit pas appelé à rendre de grands services en agriculture. L'expérience en grand s'est déjà prononcée pour la bactérie des légumineuses sous cet état

Ces conclusions tirées d'un article de M. Mazé (1) sont appuyées par les observations de M. P.-P. Dehérain à propos de la dissémination des ferments dans le sol (2).

D'après ce dernier savant, les bactéries fixatrices d'azote pullulent là où elles rencontrent des conditions favorables à leur développement.

On fait donc fausse route en introduisant dans le sol des ferments nouveaux : *nitragine* ou *alinite.* Ils existent dans tous les sols et l'épandage de nouvelles quantités n'offre aucun intérêt.

Pour obtenir de bonnes récoltes il ne s'agit pas d'augmenter le nombre des ferments mais de *créer des milieux appropriés aux bactéries et aux plantes elles-mêmes.*

M. Marcelin Berthelot noyé, submergé par le nombre imposant des mémoires — étrangers à son laboratoire — tous ou à peu près tous en contradiction avec ses hypothèses et expériences sans valeur, garde un silence prudent sur la question de l'azote depuis 1893.

III

Voici maintenant, en un bref résumé, sous forme de tableau, par ordre chronologique, les faits les plus saillants tirés des notes et mémoires analysés au cours de cette étude historique.

De temps immémorial la jachère, l'ameublissement et l'aération des terres sont connus pour avoir une influence incontestable sur la fertilité du sol.

La pratique culturale sait également distinguer empiriquement les plantes épuisantes (graminées) des plantes améliorantes (légumineuses).

1784	Cavendish	Constate que la décharge bruyante électrique donne naissance à l'acide nitrique et à l'acide nitreux. On signalera, plus tard, la présence des sels ammoniacaux de ces acides dans les eaux météoriques.
1787	Priestley et Ingen-Housz	Affirment, sans preuves expérimentales, l'absorption de l'azote atmosphérique.
1804	de Saussure	Nie cette absorption ; il suppose que l'ammoniaque fournit l'azote assimilable.
1845	Liebig	Est du même avis que de Saussure.
1838-1855	Boussingault	Admet d'abord, puis nie l'assimilation du gaz azote par les végétaux. Adopte, à tort, finalement les conclusions de Liebig mais établit un fait qui reste acquis désormais à la science, à savoir : l'*influence des nitrates sur la végétation.*
1850-1857	G. Ville	Ses longues recherches. Conclusions diamétralement opposées à celles de Boussingault.

(1) *Ann. de l'inst Pasteur,* XIII, 145 (1899).
(2) *Ann. agr.,* XXIV, 174 (1898) et XXV, 289 (1899).

		Démontre, devant une commission nommée par l'Académie des sciences, l'*absorption de l'azote gazeux par les végétaux.* Résultats contradictoires : les légumineuses et les graminées, d'une part, et les graines d'une même légumineuse, d'autre part, se comportent différemment ; de là des doutes définitivement levés par la découverte d'Hellriegel.
1862	Jodin	Voir plus bas :
1873	P. et A. Thénard	Leurs recherches sur l'action des effluves silencieuses électriques comparable à celle qui se produit dans les végétaux sous l'influence de l'électricité atmosphérique. Ils combinent ainsi l'azote avec les éléments de l'eau.
1877 mars	L. Grandeau	Entreprend des expériences, à Nancy et à Mettray, sur l'influence de l'électricité atmosphérique qui, pour lui, est un facteur puissant de la végétation. Confirmation de ces résultats par M. H. Joulie. Il insiste sur le fait de la fixation de l'azote (1886).
1877	M. Berthelot	S'inspire des recherches de P. et A. Thénard ; il combine, à l'aide des effluves électriques, l'azote à l'acétylène, à la benzine, au papier à filtrer, etc. Opinion formelle de ce chimiste : *L'action lente de ces effluves fixe l'azote sur les végétaux ; par exemple, sur le sol des hautes montagnes.*
1877	Th. Schlœsing et Müntz	Prouvent l'existence, dans le sol, de microbes *nitrificateurs.* Winogradsky isole et cultive ce microbe (1890).
1879	Franck	Démontre que la stérilisation d'un sol détruit les germes des microorganismes liés à l'existence des nodosités des légumineuses.
1882	Gayon et Dupetit	Etablissent, par leurs recherches, la présence, dans le sol, de deux microbes spécifiques *dénitrificateurs.*
1882	Dehérain et Maquenne	Concluent à la présence, dans le sol, du *bacillus amylobacter*, microbe *dénitrificateur.*
1862	Jodin	Ses expériences très originales à propos du « *Rôle physiologique de l'azote gazeux sur les mucédinées et les ferments* ». Démontre : 1° La présence de l'azote (4 à 6 %) dans la substance sèche des *mucédinées* ; 2° que des cultures de *mucédinées* faites dans un milieu contenant de l'acide tartrique, du sucre, de la glycérine, etc., etc., en présence d'une atmosphère d'azote et d'oxygène, absorbe 6 à 7 % d'azote par rapport au volume d'oxygène disparu ; 3° que la nutrition des *mucédinées* est corrélative de la destruction des corps ternaires : acide tartrique, sucre, glycérine, etc. Vues originales de ce savant sur le *gain* et la *perte* d'azote des sols qu'il attribue à l'*assimilation* et à la *désassimilation* de l'azote par les *microorganismes.* Mécanisme de la jachère, de l'aérage des terres, de l'action des fumiers, en relation avec l'assimilation de l'azote gazeux atmosphérique.
1863	Raulin	Nie, mais sous toutes réserves les résultats publiés par Jodin.
1863	G. Ville	Oppose à Raulin ses expériences personnelles, puis celles de Jodin. Maintient énergiquement — l'avenir lui a donné raison — ses conclusions, à savoir : l'*absorption de l'azote gazeux par les végétaux.*
1885 janv.	Duclaux	Démontre qu'en l'absence de *microorganismes* dans le sol, la végétation des plantes cultivées est paralysée.
1885 août	M. Berthelot	Le terrain scientifique étant ainsi préparé, ce chimiste publie sa première note relative à l'action des *microorganismes* fixateurs d'azote dans le sol. L'expérience suivante, objet unique de cette note, est, d'après l'auteur, *fondamentale décisive :* Un sol de composition déterminée et de teneur connue en azote est exposé trois mois au contact de l'air. Gain d'azote. Conclusion : *Les microorganismes sont la cause de cette augmentation.* Contrôle : Un même sol *stérilisé* est ensemencé avec une portion de terre originelle *(censée contenir des colonies de microorganismes fixateurs d'azote).* Pas de gain d'azote. Conclusion : *La terre originelle contenait des microorganismes et l'accroissement de la teneur en azote est bien dû à leur action spécifique.* Conclusions *fausses, arbitraires, sans valeur scientifique.* Vives critiques de M. Franck, de Berlin, à ce sujet.

1886 juin	M. Berthelot	Ses idées se *précisent* : Les microorganismes assimilateurs d'azote sont des « *diatomées* » dont il croit — simple hypothèse gratuite — pouvoir affirmer la présence dans le sol sur lequel il opère par des analyses et des calculs fantaisistes. Invraisemblance de cette hypothèse : Les « *diatomées* » (phéophycées) *vivent dans l'eau et non dans le sol.* Critiques justifiées de M. Franck. Assertion inexacte de M. M Berthelot. *Il ne lui paraît pas possible d'isoler les microorganismes fixateurs d'azote.* Réponse. — Trois mois après (20 septembre 1886), Hellriegel annonce sa découverte qui prouve *indirectement* la présence d'un bacille spécial que Bréal, en 1888, *isolera.* A partir de ce moment « *précis* », les « *diatomées* » disparaîtront de l'histoire de cette question. Le vocabulaire de M. M. Berthelot se mettra à l'unisson des découvertes *étrangères* à son laboratoire.
1886 20 sept.	Hellriegel	Confirme d'abord, et cette fois sans réplique, les conclusions de G. Ville. Annonce sa découverte capitale : En arrosant un sol *stérilisé* avec une *délayure de terre cultivée,* l'azote atmosphérique est absorbé par les légumineuses avec le concours de bacilles spéciaux par l'intermédiaire des nodosités radicales. Annonce également la suite de ses recherches en collaboration avec M. Wilfarth.
1887-1888	M. Berthelot	A la nouvelle de cette découverte se jette « *parallèlement* » dans la voie tracée par Hellriegel dont il confirme les résultats et qu'il cherche à devancer. Affirme, sans preuves, que les plantes n'absorbent pas *directement* l'azote gazeux et que cette absorption a lieu par le sol. Assertion démontrée inexacte : Hellriegel et Wilfarth, Kossowitch, Schloesing, fils, etc. Beyerinck, prouveront que : *les plantes absorbent directement l'azote gazeux, par conséquent sans l'intermédiaire du sol.*
1888	Hellriegel et Wilfarth	Publication de leur grand mémoire; résultats de trois cent cinquante expériences. Contrairement aux affirmations intéressées de M. Marcelin Berthelot, les savants allemands se défendent « *expressément* » d'avoir été inspirés par l'expérience, l'analyse et les calculs fantaisistes de Meudon (1885-1886). Fixent *indirectement* le caractère *bactérien* du microorganisme vivant en symbiose avec le végétal. Déterminent le mécanisme de l'enrichissement du sol en azote par les légumineuses.
1888	M. Berthelot	Nouvelles hypothèses ou assertions gratuites : 1° Annonce comme « *fait nouveau* » que la terre *est un réceptacle de microorganismes.* M. Th Schloesing répond que ce « *fait nouveau* » est connu depuis 1859 (Boussingault). 2° *Les microbes fixateurs d'azote sont aérobies.* Simple hypothèse de la part de M. M. Berthelot. Le bacille des nodosités est aérobie (Beyerinck), mais le fait ne sera indiscuté qu'en 1897 (Mazé). Le *clostridium pasteurianum* de Winogradsky, isolé du sol, est *anaérobie.* 3° *Un sol qui tend à se recouvrir de végétations inférieures ne fixe pas d'azote.* Inexact. — Ce sont précisément ces végétaux qui fixent l'azote (Ar. Gautier et Drouin, Schloesing fils et Laurent, Franck). 4° *Les végétaux inférieurs détruisent directement les fixateurs d'azote.* Inexact. — Les végétaux inférieurs détruisent si peu les fixateurs d'azote que ce sont eux qui, en symbiose avec des bacilles spéciaux (Beyerinck, Kossowitch, 1890-1894), fixent l'azote et, par conséquent, enrichissent le sol (Jodin, Schloesing fils et E. Laurent, Ar. Gautier et Drouin, Franck). 5° *Les microbes anaérobies détruisent les fixateurs d'azote.* Inexact. — Le *clostridium pasteurianum* de Winogradsky est *anaérobie*, il ne vit qu'accompagné de microorganismes *aérobies* comme les mucédinées, lesquelles sont des assimilateurs d'azote gazeux.
1889	M. Berthelot	Rappelle son travail « *parallèle* » avec celui de Hellriegel et Wilfarth. Essaye, mais en vain, de donner le change sur la priorité qu'il veut s'attribuer. Rappelle également sa découverte *hypothétique* des « *matières complexes analogues (?) aux albuminoïdes* » qu'il n'a jamais « *présentée avec honneur en public* », c'est-à-dire en l'appuyant de corps isolés et analysés.
1890-1891	Th. Schlœsing fils et E. Laurent	Confirment la découverte d'Hellriegel et Wilfarth en opérant en vase clos. Contrairement aux assertions de M. M. Berthelot, ces savants ne constatent, dans les conditions où ils se sont placés, aucune fixation d'azote sur des sols exempts de toute végétation apparente. Déterminent le rôle fixateur d'azote des algues microscopiques.

1886-1892	A. Gautier et Drouin	Leurs recherches sur le rôle des différents éléments du sol fertile dans l'assimilation de l'azote. Les algues microscopiques sont un des facteurs de cette assimilation. Réservent expressément leurs conclusions quant à la cause de cette fixation.
1892	M. Berthelot	Ses recherches sur la fixation de l'azote par l'intermédiaire de l'acide humique. Cherche à équivoquer pour masquer l'importance des travaux *étrangers* à son laboratoire sur les siens. Ne fait plus de distinction : 1° entre le microbe et la plante inférieure ; 2° entre le sol nu et le sol où apparaissent des plantes inférieures. Sa polémique « *courtoise* » avec son confrère, M. Th. Schloesing, père.
1890	Lawes et Gilbert	Confirment les résultats annoncés par Hellriegel et Wilfarth.
1894	A. Petermann	Mêmes conclusions, mais dénie à M. M. Berthelot toute initiative dans la question de l'azote.
		Travaux sur les protubérances radicales des légumineuses. et sur le bacille des céréales
1687	Malpighi	Découvre les nodosités radicales des légumineuses.
1866	Waronine	Soupçonne, le premier, la nature microbienne des corpuscules contenus dans les nodosités que Lachmann, en 1864, avait cru être en relation avec la fixation de l'azote.
1867-1878	Nobbe, de Vries, Brunchorst, Tschirch, Franck Lundströem et Marshall Ward Prilleux, Vuillemain, Prazowski, Delpins, etc.	Leurs travaux tendent, avec des variantes, à établir que ces nodosités sont des corps de la nature des champignons se liant à la vie des plantes et servant de réserve nutritive.
1878	Schindler	Pense qu'elles jouent un rôle important dans l'assimilation de l'azote. Simple hypothèse.
1879	Franck	Démontre, en stérilisant un sol convenablement choisi, l'existence de microorganismes liée à celle des nodosités des légumineuses.
1879	Prilleux	Remarque, le premier, que le développement des nodosités sur les racines des légumineuses peut être provoqué par l'introduction, dans le milieu de culture, de racines pourvues de semblables organes.
1888	Hellriegel et Wilfarth	Etablissent le rapport étroit de la fonction des tubérosités radicales avec la faculté qu'ont les légumineuses de puiser l'azote *à une source complètement indépendante du sol*, contrairement aux assertions gratuites de M. M. Berthelot.
1888	Bréal	Donne un appui solide à la découverte d'Hellriegel en faisant la preuve *directe* de la présence d'un microbe des nodosités qu'il isole, cultive, ensemence et enfin inocule à des racines de jeunes plantes.
1889-1890	Prazmowski	La symbiose n'est pas douteuse ; conclut au parasitisme de la bactérie ; mais en dehors de la plante nourricière, le pouvoir fixateur serait très peu développé.
1891	E. Laurent	Démontre rigoureusement l'intervention d'un germe dans le développement des nodosités. Les microbes fixateurs d'azote ne vivent pas à l'état « *autonome* » dans le sol.
1893	M. Berthelot	Veut décider si les principes enrichis en azote constituent les composants permanents des tissus organiques. Opère sur six espèces de microorganismes. Constate, dans tous les cas, un gain d'azote oscillant, suivant l'espèce, entre 37 et 150 %. Prétend établir comme un fait « nouveau » que « *la nutrition de ces microorga-* « *nismes est corrélative de la destruction de certains principes hydrocarbonés ;* « *acide tartrique, sucre* ». En conséquence passe sous silence les conclusions de Jodin (1862) qui

		s'exprime ainsi : « *la substance des mucédinées est riche en azote* (4 à « 6 %) . . . . *des préparations composées avec du sucre. de l'acide tar-* « *trique etc., additionnées de phosphates quoique très sensiblement exemptes de* « *composés azotés organiques ou minéraux, peuvent cependant produire de très* « *riches végétations mycodermiques.* »
1893	Winogradsky	Ses recherches sur le même sujet. Résultats identiques.
1894	Winogradsky	Isole et cultive la seule bactérie *anaérobie* connue le *clostridium pasteurianum* existant dans le sol et capable de fixer l'azote gazeux.
1894	Kossowitch	Prouve avec Beyerinck (1890) que l'association d'algues et de certaines bactéries préside à la fixation de l'azote gazeux.
1894	Duclaux	Traite la question de la symbiose et, comme Beyerinck et Kossowitch, conclut à l'association des algues microscopiques et des bactéries dans l'assimilation de l'azote.
1897	Mazé	Placé dans un milieu de culture favorable, le microbe des nodosités fixe l'azote, *sans le concours de la plante ;* la symbiose n'est donc pas nécessaire pour expliquer la fixation de l'azote par le microbe. Impossibilité d'isoler ce bacille *directement* du sol.
1896-1900	Stoklasa	Les légumineuses, en l'absence même des bactéries des tubercules, peuvent assimiler l'azote gazeux, grâce surtout aux algues et aux bactéries du sol. Les plantes non légumineuses ont le pouvoir de fixer ce gaz sans le secours de ces microorganismes. Ces conclusions n'ont pas été confirmées.
1898	Caron d'Ellenbach	Découvre le microbe fixateur d'azote gazeux au profit des *céréales.* Cultures pures de ce microbe livrées au commerce sous le nom d'*alinite* et présentées comme engrais pour toutes les céréales.
1898	Stoklasa	Prouve que le microbe de Caron est le *bacillus megatherium* possédant, à un haut degré, le pouvoir de solubiliser l'azote des matières organiques. Importance de la nature du milieu sur l'activité de cette bactérie. Ce bacille est accompagné d'un autre microbe. Sans cette association, l'*alinite* ne peut fixer l'azote atmosphérique.
1899	Nobbe et Hiltner	Propose à l'agriculture des cultures pures du microbe des légumineuses, la *nitragine.* Mécomptes dus à l'emploi des cultures d'*alinite* et de *nitragine.*
1899	Mazé et Dehérain	Montrent que l'emploi de ces cultures est inutile. Ces ferments existent dans tous les sols. Il s'agit de créer des milieux appropriés aux bactéries et aux plantes elles-mêmes.

Conclusions

Des documents placés sous les yeux de nos lecteurs il ressort, jusqu'à l'évidence, que la *doctrine personnelle* de M. Marcelin Berthelot est basée sur *une* expérience sans valeur, (Franck) suivie de déductions fantaisistes, sur des hypothèses gratuites et des assertions inexactes démenties aussitôt par les faits

Si les âpres revendications de ce chimiste portent sur sa *doctrine personnelle,* nulle contestation ; elle est bien à lui et PERSONNE n'en revendique la paternité.

Si sa réclame insatiable s'adresse à la doctrine de l'assimilation de l'azote gazeux, *œuvre commune de savants français et étrangers depuis cinquante ans,* rien dans les faits ne justifie ses vaines prétentions et c'est par une équivoque et un étrange abus des mots qu'il peut écrire impunément dans la préface de son *Traité de Chimie Végétale et Agricole.* « *J'en réclame l'initiative* ».

Ramenée aux dimensions de la vérité, la *doctrine* de M. Marcelin Berthelot est un mot prétentieux qui s'évanouit devant la réalité des faits — et les faits sont brutaux.

« FACTS ARE STUBBORN THINGS ».

SUR L'EMPLOI DE L'ACÉTONE COMME SUCCÉDANÉ DES ALCALIS DANS LES RÉVÉLATEURS

RÉPONSE AU Dr EICHENGRÜN

Par **MM. A. L. Lumière et A. Seyewetz**

Dans des travaux antérieurs [1] nous avons montré que l'acétone peut, en présence du sulfite de soude, jouer le rôle d'un alcali dans certains développateurs photographiques et nous avons donné de ce phénomène l'explication suivante :

Nous avons considéré comme probable la formation d'un phénate alcalin par la combinaison du révélateur à fonction phénolique avec une partie de l'alcali du sulfite de soude, ce dernier passant à l'état de bisulfite et donnant avec l'acétone une combinaison bisulfitique ; cette réaction pouvant être représentée par l'équation suivante en prenant, par exemple, l'hydroquinone comme agent révélateur.

$$2\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}CO\right) + 2\,Na^2SO^3 + C^6H^4{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = \underbrace{2\,NaHSO^3 + 2\,(CH^3 - CO - CH^3)} + C^6H^4{<}\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}$$

Acétone — Sulfite de soude — Hydroquinone — Combinaison bisulfitique d'acétone

Cette hypothèse que nous avions présentée, *non sans réserves*, malgré des expériences nombreuses qui semblaient la confirmer, vient d'être contestée par M. Eichengrün dans une communication faite par cet auteur au 31e Congrès de l'Union allemande des photographes de Düsseldorf.

Nous aurions été certes très heureux de voir discuter notre théorie, si cette discussion avait eu lieu sur un terrain purement scientifique, mais nous avons le regret de constater que M. Eichengrün, qui considère notre explication *comme complètement fausse*, utilise ses arguments dans le but unique, bien visible, de vanter un produit, de sorte que son argumentation est plus commerciale que scientifique. Cela est d'autant plus regrettable que ce sont précisément nos travaux personnels qui ont attiré l'attention sur le produit en question et qui sont la cause première de son emploi.

L'attaque toute gratuite dont notre travail est l'objet de la part de M. Eichengrün, nous oblige à défendre notre opinion mais nous nous empresserons d'ajouter que nous n'entendons pas, à l'exemple de notre contradicteur, critiquer l'ensemble de sa communication qui combat notre hypothèse.

Voici d'ailleurs l'argumentation qui nous est opposée :

a) L'analyse du bain d'hydroquinone, acétone et sulfite de soude dit M. Eichengrün, ne laisse découvrir que de l'hydroquinone, du sulfite de soude, et de l'acétone, sans la moindre trace de sulfite d'acétone ni de combinaison d'hydroquinone et de soude.

A cet argument qui n'est appuyé par aucune expérience précise, nous répondrons d'abord en citant textuellement un extrait de notre premier mémoire :

Afin de démontrer l'exactitude de cette réaction « nous avons essayé d'une part d'isoler la com-
« binaison bisulfitique, d'autre part de prouver que le phénol passe bien à l'état de sel alcalin et
« ne peut plus être extrait par l'éther.

« Notre première tentative a échoué et il ne nous a pas été possible d'isoler de combinaison
« bisulfitique, quelles que soient les conditions favorables où nous nous soyons placés (refroidis-
« sement, chauffage, évaporation spontanée à l'air). Il est fort probable que cette réaction, étant
« limitée par la réaction inverse n'est que partielle, et la petite quantité de combinaison bisulfi-
« tique diluée d'une grande quantité de sulfite neutre, est très difficile à séparer de cette dernière.
« Pourtant, en évaporant à sec dans le vide un mélange de sulfite neutre de soude, d'acétone et
« d'hydroquinone ou d'acide pyrogallique nous avons pu, en faisant bouillir les cristaux parfaite-
« ment desséchés, avec un excès d alcali, constater le dégagement d'une petite quantité d'acétone,

(1) *Bulletin de la Société Française de Photographie*, années 1896 et 1897.

« tandis qu'on a obtenu un résultat négatif dans une expérience faite avec le sulfite seul et l'acé-
« tone, ce qui paraît donc montrer que le phénol intervient dans la réaction et que le composé
« aldéhydique ou acétonique est retenu dans une combinaison.

« On trouve une autre confirmation de ce résultat dans le fait que la quantité de phénol que
« l'on peut extraire à l'éther dans la solution aqueuse renfermant le sulfite est plus faible lorsque
« la liqueur a été additionnée d'acétone qui si elle n'en contient pas, ce qui paraît prouver qu une
« partie du phénol est probablement retenue à l'état de sel alcalin. On a vérifié d'autre part que
« la même quantité d'acétone dans une solution aqueuse n'avait aucune influence sur la solubi-
« lité du phénol dans l'éther. »

Suit une série d'essais montrant que si l'on met en présence 3 *grammes d'hydroquinone*, 8 *grammes de sulfite de soude anhydre* et 125 *centimètres cubes d'eau*, on peut par épuisement à l'éther, extraire 2,2 gr. d'hydroquinone, alors que, en opérant dans des conditions absolument identiques, mais en ajoutant à ce même mélange 3 centimètres cubes d'acétone, on ne peut plus extraire que 2 grammes d'hydroquinone.

Dans une autre série d'essais, on a remplacé dans les mélanges précédents 3 grammes d'hydroquinone par 2,5 d'acide pyrogallique ; on a pu extraire à l'éther 1,05 gr. seulement d'acide pyrogallique en l'absence d'acétone, et 0,8 gr. seulement en présence de 3 centimètres cubes d'acétone.

Dans une expérience témoin, faite avec l'eau, l'acide pyrogallique et l'acétone, mais sans sulfite, on a pu extraire également 1,05 gr., ce qui prouve que la différence obtenue ne peut pas être attribuée à la solubilité de l'acide pyrogallique dans l'acétone.

Nous avons complété nos essais antérieurs, afin de les confirmer et d'établir l'erreur commise par M. Eichengrün bien que ses assertions ne fussent appuyées sur aucun chiffre précis.

On a fait les mélanges suivants :

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5
Eau	100	100	100	100	100
Hydroquinone	2	2	2	2	2
Sulfite de soude anhydre	10	10	10	Rien	Rien
Acétone	20 cc.	3 cc.	Rien	20 cc.	3 cc.

Toutes ces solutions ont été épuisées à l'éther dans des conditions absolument identiques, l'éther a été distillé et le résidu séché et pesé. Voici les poids d'hydroquinone recueillis dans deux séries d'expériences :

	a	b		a	b
N° 1	1,263 gr.	1,260 gr.	N° 4	1,690 gr.	1,691 gr.
N° 2	1,264 »	1,262 »	N° 5	1,790 »	1,782 »
N° 3	1,291 »	1,289 »			

Ces résultats montrent :

1° Qu'un grand excès d'acétone ne permet pas de salifier en présence d'un excès de sulfite de soude la totalité de l'hydroquinone, mais qu'avec 20 centimètres cubes, la salification n'est pas plus complète qu'avec 3 centimètres cubes

2° Que la présence de l'acétone dans la solution aqueuse en l'absence de sulfite diminue la solubilité de l'hydroquinone dans l'eau.

3° Que la présence simultanée du sulfite et de l'acétone dans la solution empêche l'extraction par l'éther d'une quantité notable d'hydroquinone (comparer entre elles les expériences 1 et 4 — 2 et 6).

Ces résultats nous semblent assez probants pour confirmer les conclusions suivantes, exprimées dans notre mémoire déjà cité :

« En résumé, nous ne pouvons pas affirmer d'une façon absolue que les phénomènes qui se
« produisent quand on met en présence du sulfite de soude, un développateur à fonction phéno-
« lique et une aldhéhyde ou une acétone ont lieu d'une façon intégrale d'après l'équation que

« nous avons donnée plus haut, car il ne nous a pas été possible d'isoler la combinaison bisulfi-
« tique.

« Néanmoins, il est fort probable, d'après les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, « que cette réaction a lieu au moins en partie comme nous l'avons indiqué, *étant limitée par la « réaction inverse et qu'elle se continue au fur et à mesure de la destruction du phénol dans « le développement* ».

b) Le 2[e] argument de M. Eichengrün contre notre théorie est la possibilité qui existe selon lui, de pouvoir constituer un excellent révélateur sans employer de sulfite de soude, avec le bisulfite d'acétone, l'acétone et l'hydroquinone.

Si l'on pouvait développer l'image latente sans employer de sulfite alcalin, notre théorie serait évidemment fausse.

Nous avons déjà, dans notre premier mémoire, envisagé le cas d'un pareil mélange et nous avons montré qu'il ne fonctionne pas comme développateur, mais qu'il peut agir comme tel dès qu'on y introduit la moindre quantité de sulfite alcalin.

Nous avons repris ces essais et préparé les mélanges suivants :

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6
Eau	100	100	100	100	100	100
Acétone bisulfite. .	1	2	3	0,5	Rien	2
Acétone	8	8	8	8	8	4
Hydroquinone. . .	1	1	1	1	1	1

Des plaques exposées normalement et mises dans ces bains, ne donnent pas d'image après 20 minutes.

D'autre part, on a coupé une plaque en deux parties égales ; on a immergé une moitié dans la solution n° 1, l'autre moitié dans une solution de même composition additionnée de 0,5 gr. de sulfite de soude anhydre. Après 15 minutes, on obtient une image faible dans ce dernier bain, et après 20 minutes on n'obtient aucune image appréciable dans le premier bain.

Les affirmations de M. Eichengrün nous semblent donc erronées ; et peut-être son observation provient-elle de la présence d'une petite quantité de sulfite de soude dans le bisulfite d'acétone expérimenté.

En résumé, nous croyons avoir suffisamment démontré le peu de valeur des arguments de M. Eichengrün contre notre théorie. Nous espérons qu'à l'avenir il voudra bien prendre plus complètement connaissance de nos travaux avant de porter sur eux de pareilles critiques, surtout lorsqu'il n'apportera à l'appui de ses allégations aucune expérience précise.

Dans une étude récente sur les emplois du trioxyméthylène en photographie (1), nous avons confirmé les résultats précédents obtenus avec l'acétone.

Nous avons montré, en effet, que le trioxyméthylène dissous et le sulfite de soude, régénère la formaldéhyde et que cette solution aldéhydique se comporte vis-à-vis des révélateurs phénoliques d'une façon analogue à l'acétone.

En ajoutant à la solution sulfitique du révélateur phénolique, l'hydroquinone par exemple, une quantité suffisante de trioxyméthylène, on a même pu empêcher complètement l'extraction par de l'hydroquinone par l'éther.

Avec 1 gramme d'hydroquinone il a fallu employer 0,8 gr. de trioxyméthylène pour produire le résultat.

Pour les arguments en faveur de la formation de la combinaison bisulfitique nous renverrons à notre étude publiée dans le *Moniteur Scientifique*.

---

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, janvier 1903.

ECLAIRAGE

Composition, analyse et utilisation des benzols.

Par **M. F. Frank.**

(*Journal für Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung*, vol. LXV, p. 9.)

C'est en 1845 que A. W. v. Hofmann avait découvert le benzol dans les produits de distillation du goudron de houille, et deux ans après, son élève Mansfield était parvenu à le préparer industriellement par fractionnement et avait breveté ce procédé en Angleterre. Mansfield, dans la suite, avait également découvert, le premier, le toluol dans l'huile de goudron de houille. L'importance de ces découvertes n'avait acquis toute sa portée que lorsque Perkin avait préparé, en 1856, la première couleur d'aniline. A cette époque, on était déjà à même, dans les distilleries de goudron d'Angleterre, de séparer et d'utiliser l'huile de goudron légère, et de fractionner celle-ci au moyen d'appareils de fractionnement simples, empruntés à l'industrie du goudron de lignite.

Grâce à son industrie du gaz d'éclairage si développée et partant à sa production très forte de goudron de houille, l'Angleterre dominait le marché du benzol, jusqu'à l'année 1885 à peu près. Les anciennes marques de commerce se sont conservées jusqu'à nos jours, marques qui correspondaient à la capacité de production des appareils de fractionnement de cette époque. On livrait aux consommateurs des distillats dont la teneur plus ou moins élevée en benzol et en toluol a été déterminée simplement à l'aide du point d'ébullition, et on se contentait de désigner ces distillats par leur point d'ébullition. Ces désignations se sont introduites chez nous aussi et on parlait de benzols à 90, à 50, à 30 et à 0 %, voulant exprimer par là qu'à 100° le premier laisse passer au moins 90 %, le second au moins 50 % et le troisième au moins 30 % de matières Mais pour ne pas laisser une trop forte proportion d'hydrocarbures aromatiques à point d'ébullition élevé dans ces trois mélanges, on spécifiait de plus que 90 % au moins en devaient distiller à 120°. Le benzol dit à 0 % principalement composé de toluol, devait abandonner 90 % entre 100 et 120°.

Mais il devint bientôt évident que l'industrie des matières colorantes nécessitait des hydrocarbures homogènes, et on commença à purifier les produits du commerce dans les fabriques de couleurs, ce qui peu à peu eut pour conséquence l'entrée des déphlegmateurs perfectionnés. Il y a lieu de rappeler cependant que, déjà au début de l'industrie des matières colorantes, le pharmacien Collas, de Paris, avait lancé dans le commerce, à des prix élevés, de très petites quantités de benzol pur. Ce n'est que plus tard que les établissement utilisant le goudron de houille. les établissements allemands notamment, se sont décidés à produire des hydrocarbures purs

Lorsque le développement de l'industrie des matières colorantes fit du benzol un produit de grande valeur, on se mit à la recherche de nouvelles sources de cet hydrocarbure C'est ainsi que nous constatons bientôt une série d'inventions, ayant pour but de produire une plus grande quantité de benzol dans la fabrication du gaz d'éclairage, soit en essayant, comme Pelouze et Audouin (1873), à retenir le goudron mécaniquement entraîné par le gaz et particulièrement riche en benzol, soit à débarrasser le gaz des benzols qu'il retient. et cela en le soumettant à un lavage aux huiles, surtout aux huiles de paraffine, et à régénérer le benzol ainsi absorbé par distillation. Cette dernière méthode a été l'objet, en 1869, d'un brevet anglais de la part de Caro, A. Clemm, K. Clemm et Engelhorn. Elle n'avait cependant qu'une valeur relative, parce qu'il a été reconnu bientôt qu'on affaiblissait le pouvoir éclairant du gaz, en le privant de benzol.

Mais lorsqu'on construisit, il y a une vingtaine d'années, des fours en vue de produire du coke de fonderie, fours qui permettaient de recueillir les produits de distillation — goudron, gaz et eau ammoniacale — qui prenaient naissance dans le dessoufrage de la houille, on avait là non seulement du goudron pauvre en benzol, mais encore de grandes quantités de gaz contenant du benzol. Ces gaz, utilisés principalement au chauffage, pouvaient être débarassés de leur benzol. Il est tout naturel qu'on ait songé à appliquer ici le procédé de Caro dont il a été question plus haut, et en effet cette idée a été réalisée par Carvé qui prit, en 1884, un brevet anglais (15920). Mais le mérite d'avoir donné à cette idée une forme industriellement utilisable revient à Brunck et à Hüssener, qui l'ont appliquée pour la première fois, en Allemagne en 1887. Ces auteurs ont été suivis par beaucoup d'autres, de sorte que la production de benzol en partant de gaz des fours à coke a très rapidement puis un grand essor.

Ce procédé simple et avantageux, permettant de tirer de fours à coke d'énormes quantités de benzol, fait disparaitre tous les autres procédés appliqués aux huiles de lignites et aux résidus du pétrole. Il n'y a que l'utilisation du goudron, prenant naissance dans la fabrication du gaz pauvre, et des hydrocarbures, composés aux deux tiers de benzol et se produisant dans la compression du gaz d'huile, qui soit encore en vigueur.

L'image la plus fidèle de l'importance de la production de benzol de fours à coke est donnée par les prix et les quantités importées. Car bien que, au début, le développement de plus en plus grand des fabriques des couleurs consommât tout le benzol produit, il y eut néanmoins bientôt une forte surproduction entraînant une grande baisse de prix.

Le prix oscillait.

En 1882.	Entre 175 et 200 marks par 100 kilogrammes
En 1885.	» 50 et 90 » » » »
En 1890.	» 100 et 60 » » » »
En 1892.	» 100 et 125 » » » »
En 1895.	» 25 et 60 » » » »
En 1896.	» 50 et 120 » » » »

A partir de cette époque, les prix deviennent plus uniformes et on paie, en moyenne,

En 1897.	65 marks par 100 kilogrammes
En 1898.	25 » » » »
En 1899.	20 » » » »
En 1900.	20 » » » »

A l'heure actuelle, l'Allemagne seule fournit bien plus de 28 000 tonnes de benzol par an, dont 22 000 tonnes au moins sont consommées par les fabriques de couleurs, tandis que le reste est employé dans la carburation de gaz et dans d'autres industries diverses (dissolvant, moteurs).

Les importations d'Angleterre et de Belgique sont réduites à un minimum, comme le montre le tableau suivant.

Années	Importations (Tonnes)	Exportations (Tonnes)	Années	Importations (Tonnes)	Exportations (Tonnes)
1891	7 316	516	1897	10 135	1 270
1892	5 683	916	1898	5 915	1 611
1895	8 317	1 966	1899	5 291	2 755
1896	11 305	1 539			

A mesure que la production de benzol devenait prépondérante en Allemagne, les chimistes allemands perfectionnaient de plus en plus les méthodes de détermination du point d'ébullition, de sorte que ces méthodes ont atteint peu à peu la perfection

Mais les bas prix du benzol et l'offre de plus en plus croissante ont eu encore une autre conséquence, en ce sens que le consommateur stipulait des conditions de pureté de plus en plus sévères, de sorte qu'ici aussi on a été obligé de perfectionner les méthodes d'analyse. Parmi celles-ci, les principales sont la détermination de la teneur en paraffine, la réaction au brome et celle à l'acide sulfurique, qui fournissent des indications sur la présence de corps dits carbures. Il y a lieu de signaler aussi la méthode de dosage du sulfure de carbone et la densité qui est également souvent déterminée, pour juger de la pureté du benzol.

On a plus rarement recours au dosage du thiophène, ainsi qu'à la détermination du point d'inflammation et à l'odeur. Plus loin j'entrerai dans les détails des méthodes d'analyse.

Mais l'adoption de ces mesures suffisamment sévères n'a pas écarté une foule de désagréments dans le commerce des benzols. Il est certain que le point d'ébullition des benzols du commerce n'indique pas la teneur exacte en toluol et en benzol dans les mélanges. Bien des discussions se sont déjà élevées pour savoir s'il faut comprendre sous la désignation de benzol à 90 un produit dont au moins 90 % ou exactement 90 % distillent à 100°. C'est ainsi que, depuis que le toluol est devenu d'un prix plus élevé, il est de l'intérêt du consommateur de recevoir le plus de toluol possible dans le benzol à 90, tandis que l'intérêt du producteur est diamétralement opposé.

D'autre part, le point d'ébullition n'indique pas avec certitude la composition des benzols du commerce ; ce ne sont pas seulement des mélanges de benzol et de toluol, mais encore des mélanges de benzol et de xylol et de benzol, de toluol et de xylol, et leurs points d'ébullition oscillent dans des limites étroites. C'est ainsi qu'il résulte des recherches de A. Spilker (1) que les mélanges suivants satisfont tous aux conditions qu'on stipule actuellement pour le benzol à 90.

Ce n'est que le quatrième mélange qui, au point de vue de sa composition, répond au benzol à 90.

1. 82 % de benzol + 18 % de toluol ;
2. 97,2 % de benzol + 7,8 % de xylol ;
3. 90 % de benzol + 5 % de toluol + 5 % de xylol ;
4. 84 % de benzol + 13 % de toluol + 3 % de xylol.

Il serait donc à recommander de fixer encore un second point de l'échelle d'ébullition au benzol à 90 du commerce ; il suffirait d'indiquer la température à laquelle 95 % passent à la distillation.

On pourrait exiger, par exemple, qu'un benzol à 90 satisfasse aux conditions suivantes : à 100° et sous pression normale, 93 % au plus et 90 % au moins doivent passer à la distillation, et 95 % au moins passeront à 110°.

L'analyse des benzols du commerce. Détermination du point d'ébullition.

Au début, on se servait, pour la détermination du point d'ébullition, d'appareils très primitifs et ce n'est que dans la suite qu'ils ont été perfectionnés peu à peu. On avait simplement recours à une cornue tubulée, reliée à un réfrigérant, et on enfonçait le thermomètre entièrement dans le liquide. Une

(1) Muspratt. — *Encyklopädisches Handbuch der Technischen Chemie*, 4e édit., vol. VIII, p. 41.

méthode similaire est encore décrite par Allen (*Organic Analysis*, 2e édit., vol. II, p. 496) et Lunge en donne une traduction fidèle dans la dernière édition de son ouvrage « Industrie des Steinkohlenteers ». L'appareil exige que pour chaque nouvelle cornue on fixe à nouveau les erreurs d'observation ; la réunion défectueuse entre le récipient et le réfrigérant détermine, par suite de l'entrée d'air, une condensation incomplète, etc. Cette méthode est abandonnée, à l'heure actuelle, et ce n'est qu'à titre de curiosité qu'il y a lieu de rappeler la proposition de Thomson. Cet auteur recommande d'opérer la distillation dans une cornue entièrement immergée dans un bain-marie et de considérer comme benzol tout ce qui distille dans ces conditions. Or, rien de plus facile, en travaillant de cette manière, que de distiller, avec un benzol à 50, par exemple, aussi bien 45 que 65 %.

Ces appareils primitifs ont été remplacés par des appareils perfectionnés. Sous ce rapport, l'idée première revient à Lunge qui, déjà en 1884 (1), avait fixé les conditions sur lesquelles sont basées les méthodes actuelles et qui sont indispensables pour qu'on obtienne partout les mêmes résultats.

En 1886, Bannow propose à la commission analytique du « Verein zur Wahrung der chemischen Industrie », un appareil pour la détermination du point d'ébullition, appareil qui satisfait à tous les desiderata formulés par Lunge. La méthode d'analyse qui prend ainsi naissance s'introduit peu à peu dans les contrats de vente allemands sans que cependant elle soit adoptée par tous les intéressés. L'appareil de Bannow n'a subi qu'une légère modification, en ce sens que le récipient distillatoire, primitivement composé de deux hémisphères métalliques, a été remplacé, suivant la proposition de Krämer, par un récipient fait en une pièce unique et qu'on opère actuellement sur 100 centimètres cubes de liquide, au lieu de 110 centimètres cubes.

A l'époque où Bannow avait décrit son appareil, on préférait encore les récipients en verre, et c'est ainsi qu'on voit l'apparition du ballon de Martius qui, tout en étant bien inférieur aux récipients métalliques, l'emporte de beaucoup sur la cornue.

Pour annihiler l'action de la pression barométrique sur le point d'ébullition, Bannow a recours à des thermomètres à échelle mobile, qui, encore à l'heure actuelle, sont fréquemment employés.

Pour avoir une base certaine et pour s'affranchir des thermomètres à échelle mobile, le « Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie » met au concours, en 1887 (2), la question de l'influence de la hauteur barométrique sur les points d'ébullition des benzols. Lenders (3) résout la question posée et remporte le prix.

Voici, en peu de mots, les règles fondamentales posées par Lenders.

1. La hauteur barométrique étant de 720 à 780 millimètres, il faut, pour réduire les résultats obtenus à 760 millimètres de pression, augmenter ou diminuer les unités % des distillats de

0,033 % dans le cas de benzol à 90° } pour chaque millimètre.
9,077 » » » à 50° }

2. La distillation étant opérée entre 720 et 780 millimètres de pression, il faut ajouter à 100° C. ou en retrancher,

0,0353° C dans le cas de benzol à 90° } pour chaque millimètre.
0,0461° C » » » à 50° }

3. Pour les produits purs, la différence de température, pour chaque millimètre, la hauteur barométrique étant de 720 à 780 millimètres, est de

0,043° C avec le benzol ;
0,047° C avec le toluol ;
0,052° C avec le xylol.

En se basant sur ces données, le calcul devient fort simple.

Exemple : la pression atmosphérique étant de 721,2 millimètres, un benzol à 90 laisse passer jusqu'à 100° C., 88 8 % de distillat.

Pour les réduire à 760 millimètres de pression, il faut faire le calcul suivant. Différence entre 760 et 721,2 = 38,8 millimètres ; en multipliant celle-ci par le facteur indiqué plus haut, c'est-à dire 38,8 × 0,033, on obtient 1,28 % qu'il faut défalquer de 88,8 %, pour réduire le résultat à 760 millimètres. Il en résulte donc que 88,8 — 1,3 = 87,5 % ont distillé à 100° C. et sous une pression de 760 millimètres.

Mais lorsque la distillation n'est pas encore commencée, on réduit la hauteur barométrique à 0° et on multiplie la différence entre cette hauteur et 760 millimètres par le facteur correspondant. Exemple : la distillation étant opérée à 730 millimètres, la différence est de 760-730 = 30 millimètres × 0,0453 = 1,359. On doit donc faire la lecture, non pas à 100°, mais à 101,359, c'est-à-dire à 101,40, pour avoir les résultats, correspondant à la pression normale de 760 millimètres.

En observant scrupuleusement le mode opératoire indiqué, au point de vue de la vitesse de la distillation, c'est-à-dire en distillant 5 centimètres cubes par minute, les chimistes trouvent toujours les mêmes chiffres.

La méthode actuelle pour déterminer le point d'ébullition est basée, comme il a été dit déjà, sur la proposition de Bannow, de 1886, et les conditions stipulées par Lunge en 1884. Elle est identique à celle décrite par Krämer et Spilker (4).

---

(1) *Chemische Industrie*, 1901, p. 150.
(2 *Chemische Industrie*, 1887, p. 123.
(3) *Chemische Industrie*, 1889, p. 169.
(4) *Loc. cit.*

1. Le récipient distillatoire est constitué par un alambic sphérique en cuivre, à fond légèrement aplati. Sa capacité est de 150 centimètres cubes environ, et il est fréquemment muni d'un anneau central. L'épaisseur des parois est de 0,6 à 0,7 mm., le diamètre est de 66 millimètres. Le col destiné à recevoir le tube à boule a une longueur de 25 millimètres, la largeur inférieure est de 20 millimètres, la largeur supérieure de 22 millimètres.

2. Le tube à boule, en verre, a un diamètre de 14 millimètres et une longueur de 150 millimètres. Il est pourvu, à 10 millimètres au-dessus de la boule, d'un tube abducteur de 8 millimètres de diamètre et soudé presqu'à angle droit.

3 L'alambic repose sur une plaque d'asbeste pourvue d'une ouverture circulaire de 50 millimètres de diamètre. La cheminée est percée, à 10 millimètres au-dessous de son bord supérieur, de quatre trous circulaires, pour le départ des produits de la combustion. Le chauffage est effectué au moyen d'un bec de Bunsen ordinaire (ouverture de 7 millimètres environ), dont la flamme est parfaitement bleue, ou d'une lampe à benzine ou à alcool appropriée.

4. Le réfrigérant de Liebig a une longueur de 800 millimètres, et il est incliné de telle manière que la sortie se trouve de 100 millimètres plus bas que l'entrée.

5. La prise d'essai comporte 100 centimètres cubes La distillation doit être réglée de telle manière que 5 centimètres cubes distillent par minute c'est-à-dire environ 2 gouttes par seconde). Elle est terminée, lorsque 95 centimètres cubes de distillat sont recueillis dans le cylindre gradué.

6. Le thermomètre doit être en verre mince, et son diamètre extérieur ne doit pas être plus grand que le demi-diamètre du tube à boule. Il doit être enfoncé de telle manière que le réservoir à mercure se trouve au milieu de la boule du tube à boule. On se sert de thermomètres divisés en 0,1°, pour les produits purs, et en 0,5°, pour les produits commerciaux.

Ces thermomètres doivent être fréquemment contrôlés à l'aide d'un thermomètre étalonné.

Pour réduire les résultats obtenus à la hauteur barométrique normale, on se sert des chiffres de Lenders, ou bien on élimine cette cause d'erreur en employant un thermomètre à échelle mobile. On distille, dans le même appareil, de l'eau distillée et on fixe le point 100, au moment où 60 centimètres cubes ont passé.

Voici les poids spécifiques moyens des produits commerciaux.

Benzol à 90°	0,880-0,883
» à 50°	0,875-0,877
» à 0°	0,870-0,872
Benzol de dissolution bouillant jusqu'à 160°	0,874-0,880
» » » » » 175°	0,890-0,910
Benzol lourd du commerce	0,920-0,945
Benzol pur	0,883-0,885
Toluol	0,870 0,871
Xylol	0,867-0,869

Des densités inférieures permettent de conclure à la présence d'une quantité plus forte de paraffines, des densités supérieures à une teneur plus grande en sulfure de carbone, à un lavage imparfait. La proposition faite par Haissig [1] de déterminer la composition des benzols à l'aide du poids spécifique a été réfutée par Spilker et Bindewald [2]; elle est, pour les besoins de la pratique du moins, sans valeur aucune.

Dosage du sulfure de carbone

Au point de vue du dosage du sulfure de carbone également, il y a toute une série de méthodes, dont la plupart sont trop compliquées ou inexactes. Parmi ces méthodes, il y a lieu de mentionner la méthode élégante et simple de Liebermann et Seyewetz [3], qui précipitent le sulfure du carbone par la phénylhydrazine et pèsent le précipité obtenu.

Cette méthode est basée sur la réaction suivante :

$$CS^2 + (C^6H^5AzH - AzH^2)^2 = CS\begin{cases} SAz^2H^2C^6H^5 \\ Az^2H^4C^6H^5 \end{cases}$$

Malgré sa simplicité et son exactitude (à 0,02 °/₀ CS^2 près), cette méthode n'a pu s'implanter dans les laboratoires d'analyse.

On a généralement recours à une méthode titrimétrique simple, basée sur la formation de xanthate de potassium et la transformation de celui-ci en xanthate de cuivre insoluble dans l'eau.

Voici comment on opère.

On mélange 50 grammes de benzol à essayer avec 50 grammes de potasse alcoolique (dissolution de 11 grammes de potasse caustique dans 90 grammes d'alcool absolu) et abandonne pendant quelques heures, à la température ambiante.

On ajoute alors 100 centimètres cubes d'eau et, après avoir agité un peu, on sépare la couche aqueuse d'avec le benzol qu'on lave encore plusieurs fois à l'eau. On réunit les liquides aqueux. On détermine, dans la solution entière ou dans une partie aliquote, le xanthate de potassium, formé aux dépens du sulfure de carbone, et cela par titration avec une solution cuprique contenant 12,475 gr. de sulfate de

(1) *Chem. Ztg*, 1897, p. 939.
(2) *Chem. Ztg*, 1898, p 27.
(3) *Ber. d. d. chem. Ges.* 1891, p. 788.

cuivre cristallisé par litre et dont 1 centimètre cube équivaut à 0,0076 gr. de CS^2. A cet effet, on neutralise à l'acide acétique et on ajoute le réactif cuprique jusqu'au moment où une goutte de liqueur mise en contact avec une goutte de solution de ferrocyanure de potassium donne naissance à une coloration rouge. Le terme de la réaction se laisse aussi reconnaître par l'aspect du précipité de xanthate de cuivre : finement divisé au début, il finit par s'agglomérer. La quantité de lessive de potasse indiquée suffit pour une teneur de 5 % en sulfure de carbone. S'il s'agit de produits contenant plus de 5 % de sulfure de carbone, il faut augmenter la quantité de lessive de potasse ou bien diminuer la prise d'essai. En moyenne, les benzols à 90 et à 50 renferment 0,2 à 1,0, respectivement 0,0 à 0,5 % de sulfure de carbone. Les benzols supérieurs en sont exempts.

Sous le nom de benzol de carburation, on vend en Angleterre, à un prix généralement plus élevé, du benzol prétendument exempt de sulfure de carbone. L'auteur a eu l'occasion d'examiner un produit de ce genre et y a constaté la présence de 0,608 % de sulfure de carbone ; de plus, il consommait 4,15 % de brome.

Les usines à gaz doivent donc être très prudentes en achetant, à l'étranger, ces benzols censément purs.

Parmi les autres corps sulfurés, il y a lieu de considérer le thiophène. On ne le recherche que dans les rares benzols exempts de thiophène. L'identification de ce corps repose sur la réaction de l'indophénine de Laubenheimer, réaction extraordinairement sensible.

On procède de la manière suivante. Dans une capsule en porcelaine à fond plat (préalablement rincée à l'acide sulfurique pur), on recouvre un petit grain d'isatine de quelques centimètres cubes d'acide sulfurique pur, on verse sur ce mélange le benzol suspect, on recouvre la capsule d'un verre de montre. Si le benzol est pur, il n'y a point formation, dans l'espace d'une heure, d'anneaux bleus autour de l'isatine.

La réaction a lieu d'après l'équation suivante.

$$\underset{\text{Isatine.}}{C^8H^5AzO^2} + \underset{\text{Thiophène.}}{C^4H^4S} = \underset{\text{Indophénine.}}{C^{12}H^7AzOS} + H^2O$$

Je rappellerai aussi le procédé rapide et exact de G. Denigès [1] pour doser volumétriquement le thiophène dans le benzol. On mélange 2 centimètres cubes de benzol avec 30 centimètres cubes d'alcool méthylique exempt d'acétone, et on ajoute rapidement 10 centimètres cubes d'une solution de 50 grammes d'oxyde rouge de mercure dans 200 centimètres cubes d'acide sulfurique et 1 000 centimètres cubes d'eau. On agite le mélange, et, après 24 heures, on recueille sur un filtre la combinaison

$$SO^4 \left\langle \begin{matrix} Hg.\ O \\ Hg.\ O \end{matrix} \right\rangle HgSC^4H^4.$$

On prélève 21 centimètres cubes de filtrat = 1 centimètre cube de benzol et on les traite, dans un ballon d'un litre, par 350 centimètres cubes d'eau, 15 centimètres cubes d'ammoniaque, 10 centimètres cubes de solution de cyanure de potassium (équivalente à une solution décinormale de nitrate d'argent) et 5 à 6 gouttes d'une solution à 20 % d'iodure de potassium. Dans cette liqueur, clarifiée, au besoin, par la chaleur, on ajoute du nitrate d'argent décinormal, jusqu'à trouble permanent. Soit x le nombre de centimètres cubes de solution d'argent employés, la quantité de thiophène contenu dans 1 litre de benzol est donnée par l'équation

$$X = (n - 0{,}3 \text{ cc.}) \times 2{,}8 \text{ gr.}$$

Dosage des paraffines

On agite, dans un entonnoir séparateur, pendant 15 minutes, 200 grammes de benzol à examiner avec 500 grammes d'acide sulfurique contenant 20 % d'anhydride, et on abandonne au repos, pendant 2 heures.

On laisse écouler la couche acide, et on répète le traitement à l'acide sulfurique encore deux fois. De cette manière, après avoir employé 1 500 grammes d'acide sulfurique, tous les hydrocarbures, sauf les paraffines sont entrés en solution. On recueille la couche huileuse. Quant à la couche acide, on la laisse couler lentement et en agitant de manière que la température ne s'élève pas au delà de 40°, dans un ballon de trois litres contenant de petits morceaux de fer, dont le poids est égal à celui de la couche acide. On distille alors à feu nu, en recevant les produits distillés dans un entonnoir séparateur de 100 centimètres cubes.

Après avoir distillé ainsi l'huile et 50 centimètres cubes d'eau, on peut être certain d'avoir récupéré toute la paraffine mécaniquement entraînée. On laisse écouler l'eau et on réunit cette paraffine à la couche huileuse primitivement recueillie, et on agite, à différentes reprises, avec 30 grammes d'acide sulfurique à 20 % d'anhydride, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus diminution de volume.

Le poids de l'huile, ainsi obtenue et lavée avec une petite quantité d'eau distillée, divisé par 2, donne la quantité de paraffine en unités pour cent que renferme le benzol examiné.

Dans les benzols à 90, à 50 et à 0 %, la teneur en paraffine ne dépasse guère 1 % ; le toluol en est presque entièrement exempt, mais le xylol en renferme jusqu'à 3 %.

(1) *Bul. Soc. Chim.*, [3], 15, p. 1064.

Titration au brome

Depuis bien longtemps déjà, on a remplacé l'eau de brome saturée bien instable par une solution de bromure et de bromate de potassium telle qu'additionnée d'acide sulfurique dilué, elle met en liberté 8 grammes de brome par litre.

On opère de la manière suivante. A l'aide d'une pipette, on laisse couler 5 centimètres cubes de substance dans un flacon à bouchon en verre ; on y ajoute 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (à 20 %), et, au moyen d'une burette graduée, on laisse couler rapidement une solution décinormale de bromure et de bromate de potassium (= 9,9167 gr. KBr + 2,7833 gr. $KBrO^3$ par litre), et cela pendant 5 minutes et en agitant sans cesse. Le terme de la réaction est atteint lorsque l'huile surnageante a pris, après un repos de 15 minutes, une coloration rouge orangé et qu'une goutte, déposée sur du papier à l'iodure de zinc et à l'amidon fraîchement préparé, détermine instantanément une tache bleu foncé.

On a directement la quantité de brome consommée, sachant que 1 centimètre cube de solution décinormale = 0,008 gr. de brome.

Pour obtenir des résultats certains, il est bon de faire d'abord un essai préliminaire, ce qui permet de déterminer approximativement le nombre de centimètres cubes de solution de brome à employer dans les deux titrages définitifs. On en prend la moyenne, et on calcule la quantité de brome consommée.

Le benzol pur et le toluol doivent donner une réaction de brome bien nette, déjà après addition de 0,1 cc. de solution de brome, tandis que les benzols à 90 et à 50 décolorent, en moyenne, 0,5 %, rarement plus de 1 %.

Essai de la manière de se comporter vis-à-vis l'acide sulfurique

(Détermination de la teneur en combinaisons résinifiables et non saturées).

On agite vigoureusement, pendant 5 minutes, dans une fiole de 15 centimètres cubes de capacité, un mélange de 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et de 5 centimètres cubes de benzol à examiner. Après un repos de 1-2 minutes, on compare à une solution de bichromate de potassium dans l'acide sulfurique à 50 %, solution qui se trouve dans une fiole identique à celle employée pour l'essai proprement dit, traitée par une même quantité d'acide sulfurique concentré et additionnée de 5 centimètres cubes de benzol chimiquement pur. Ainsi comparés, les benzols à 50 et à 90, ainsi que les benzols techniques doivent présenter la même teinte qu'une solution de 0,5 à 2,5 gr. de bichromate de potassium maximum dans 1 litre d'acide sulfurique à 50 % ; le xylol aura la même teinte qu'une solution de 1-2 grammes. Le benzol pur et le toluol ne sont pas colorés par l'acide sulfurique concentré. La teinte des solutions types se conserve assez longtemps, mais l'addition de benzol chimiquement pur doit se faire au moment même de l'essai.

Ces différents essais sont complétés dans le cas de benzol de dissolution et de benzol à 90, par l'examen de l'odeur et la détermination du point d'inflammation.

L'examen de l'odeur donne fréquemment naissance à des interprétations différentes, et il ne sera pas inutile d'indiquer ici les principales méthodes.

A. Lorsqu'il s'agit de benzol à 90, il suffit d'en répandre une petite quantité sur du papier à filtrer et de l'abandonner à l'évaporation spontanée. Le résidu ne doit pas présenter une odeur âcre ou piquante.

B. Pour le benzol de dissolution bouillant jusqu'à 160°, on a recours au procédé suivant. On évapore à une douce chaleur, dans une petite capsule, 20 centimètres cubes de liquide à examiner. Le résidu ne doit pas présenter un odeur âcre, il ne doit pas être résineux et il doit être d'un brun jaune tout au plus.

Les points d'inflammation des benzols sont déterminés à l'aide de l'appareil bien connu d'Abel. En moyenne, ces points sont les suivants :

Benzol pur		— 8° C
Benzol à 90 %	au dessous de	— 4° C
Toluol		+ 5° C
Xylol		+ 21° C
Benzol de dissolution bouillant jusqu'à 160°		+ 21° C
» » » » » 175°		+ 28° C
Benzol lourd du commerce		+ 47° C

Dosage des homologues du benzol dans les produits commerciaux

Bien que la détermination du point d'ébullition permette de tirer des conclusions au point de vue de la teneur en benzol, toluol, xylol, etc., des produits commerciaux, il devient fréquemment nécessaire de procéder à la détermination exacte de ces corps.

Par un accord tacite, cette détermination se fait par fractionnement de 1 kilo de benzol à examiner.

L'appareil est en cuivre, et la distillation se fait à travers une colonne à boules de Le Bel-Henninger, longue de 60 centimètres environ. On se sert d'un thermomètre à échelle mobile ou d'un thermomètre ordinaire, mais dans ce dernier cas, il faut faire les corrections d'après Lenders.

Pour le reste, on observe les mêmes précautions que pour la détermination du point d'ébullition. On recueille les distillats dans des fioles tarées.

Voici les différentes fractions.

Benzol à 90 et à 50 %

Jusqu'à 79°	Produits de tête.
79° à 85°	Benzol.
85° à 105°	Fraction intermédiaire.
105° à 115°	Toluol.
Reste	Xylol.

Benzol pur (Benzol à 80 et 81 %)

Jusqu'à 79°	Produits de tête.
79° à 81°	Benzol.
Reste	Produits de queue.

Toluol

Jusqu'à 109°	Produits de tête.
109° à 110,5	Toluol.
Reste	Produits de queue.

Xylol

Jusqu'à 135°	Produits de tête.
135° à 137°	p-xylol.
137° à 140°	m-xylol.
140° à 145°	o-xylol.
Reste	Produits de queue.

Les résultats obtenus et les pertes sont exprimés en unités pour cent.

C'est ainsi que les benzols du commerce normaux ont, en moyenne, la composition suivante :

	Benzol à 90 %	Benzol à 50 %
Produits de tête	1,0 %	0,3 %
Benzol	78,8 »	18,3 »
Fraction intermédiaire	10,0 »	47,5 »
Toluol	8,0 »	23,7 »
Xylol	2,0 »	10,0 »
Pertes	0,2 »	0,1 »

	Benzol pur	Toluol
Produits de tête	0,5 %	0,3 %
Benzol	98,0 »	97,3 »
Produits de queue	1,2 »	2,2 »
Pertes	0,3 »	0,2 »

	Xylol
Produits de tête	1,3 %
p-xylol	17,9 »
m-xylol	76,5 »
o-xylol	5,0 »
Produits de queue	2,0 »
Pertes	0,2 »

Emploi du benzol et de ses homologues

Comme il a été dit au début de ce travail, la plus grande partie des benzols est employée par l'industrie des matières colorantes. Mais depuis l'établissement des fours à coke, la production de benzol est devenue si grande qu'on a été obligé de chercher de nouveaux débouchés pour ce produit. Tout d'abord on en a trouvé un dans la carburation du gaz d'éclairage, emploi qui, basé sur le travail classique de Bunte (1), a rapidement acquis une grande importance et qui, même, fut cause, en 1896, de la rapide hausse de prix de benzol.

Les données relatives aux quantités de benzol nécessaires à l'enrichissement du gaz d'éclairage varient, suivant les auteurs, de 2 à 4 grammes par heure et par bougie, mais toujours est-il qu'on doit prendre pour base le fait constaté par Bunte, à savoir que le gaz d'éclairage normal renferme 43 grammes de benzol par mètre cube. Cette carburation deviendra particulièrement importante à mesure que l'emploi de gaz à l'eau et de gaz mixte, formé de gaz à l'eau et de gaz de houille, prendra un développement plus grand, ce qui est inévitable vu la consommation de plus en plus forte en gaz et le manque de place dans les usines à gaz.

(1) *Journ. Gasbeleuchtung u. Wasserwersorgung*, 1893, p. 442.

Pour qu'un gaz mixte, composé aux deux tiers de gaz de houille et à un tiers de gaz à l'eau, atteigne un pouvoir éclairant de 16 bougies il faut lui ajouter 40 grammes de benzol par mètre cube. Dans le *Journal of Gas Lighting*, H. Sospicio de Trieste indique récemment que, pour obtenir ce pouvoir éclairant, il faut 22 grammes de benzol pour un mélange composé de 80 parties de gaz de houille et de 20 parties de gaz à l'eau En 1897, Leybold [1] estime que le benzol, revenant à 43 marks par 100 kilos, se prête encore avantageusement à la carburation. Au dernier Congrès du « Verein der Gas und Wasserfachmänner », on a fixé, à ce sujet, le prix de 40 marks.

Mais cet emploi ne suffisant pas à couvrir la production, il s'agissait de trouver d'autres applications.

Avant tout, il était nécessaire de produire du benzol exempt de toluol, et il a été reconnu qu'un benzol dont 90 °/₀ au moins bouillant à 90° convient très bien. Un produit de ce genre a été lancé sur le marché, depuis un an environ, sous le nom de « benzol technique », et ce produit, parfaitement pur, se trouve déjà dans le commerce en quantités assez abondantes. (Sa densité est de 0,882-0,884 et il est composé de 95 °/₀ de benzol et de 5 °/₀ de totuol). Il est employé avec grand avantage dans les moteurs.

Une autre application du benzol consiste, suivant la proposition de Krämer [2], à employer des mélanges de benzol et d'alcool à l'éclairage

Il y a lieu de mentionner encore l'emploi du benzol dans le traitement des os et des tourteaux de graines oléagineuses, pour en extraire la graisse, ainsi que dans la fabrication de vernis. Mais tous les efforts faits, en Allemagne du moins, pour remplacer le sulfure de carbone par le benzol, dans l'industrie du caoutchouc, sont restés vains jusqu'à présent Il s'agit surtout du procédé de la vulcanisation à froid de tissus imprégnés de caoutchouc. Ici, l'industrie caoutchoutière anglaise si développée en est une preuve, le sulfure de carbone, nuisible à la santé et éminemment inflammable, peut être entièrement remplacé par le benzol. C'est ainsi que la grande fabrique de caoutchouc de Manchester consomme, dans ce but, 6 à 8 tonnes de benzol par semaine. Les autres variétés de benzols techniques sont utilisées, comme dissolvants, dans les industries les plus diverses.

On voit donc que les craintes d'une surproduction, par le fait des fours à coke, ne se sont pas encore réalisées et il est à prévoir, du reste, que ces craintes ne se réaliseront pas de si tôt.

Progrès réalisés dans la production de goudron et d'ammoniaque des gaz de hauts fourneaux et de gazogènes.

(*Stahl und Eisen*, vol. XXII, p. 509.)

Le goudron et l'ammoniaque ne peuvent être produits qu'au moyen de gaz de hauts fourneaux alimentés par le charbon brut. Lorsqu'on emploie du combustible cokéfié, les gaz de hauts fourneaux sont si pauvres en ammoniaque qu'il est impossible de récupérer ce corps. L'azote que renferme le charbon est la principale source de la teneur en ammoniaque des gaz de hauts fourneaux ; des réactions secondaires qui ont lieu dans les hauts fourneaux peuvent aussi donner naissance à de l'ammoniaque. Les hauts fourneaux sont fréquemment le siège de la formation de cyanure de potassium. En présence de vapeur d'eau, celui-ci se décompose, avec formation d'ammoniaque, mais celle-ci, à son tour, subit une décomposition, de sorte qu'on ne retrouve dans les gaz de hauts fourneaux que l'ammoniaque ayant échappé à cette décomposition.

Lors de l'assemblée générale du « Verein deutscher Eisenhüttenleute », en 1885, Hilgenstock avait fait savoir que la richesse en ammoniaque des gaz de hauts fourneaux dépend, en partie, de l'emploi de certains oxydes ferriques hydratés (limonites), et surtout d'oxydes qui ont été exposés à l'action de l'air atmosphérique.

Il est connu qu'en Ecosse on emploie, dans les usines à fer, du charbon brut sur une grande échelle. Les hauts fourneaux de ce pays sont, pour la plupart, pourvus d'installations en vue de récupérer les produits accessoires, et la production de sulfate d'ammonium y représente une grande fraction de la production minérale totale.

On ne pouvait songer à l'utilisation des gaz qu'après l'introduction du gueulard fermé. Dans l'application des gaz de hauts fourneaux au chauffage, la présence de goudron a souvent causé des difficultés. Il paraissait au début tout à fait impossible de surmonter ces difficultés en soumettant les gaz à l'épuration, et cela à cause des énormes quantités de gaz à laver et à épurer Parmi les produits auxquels on a affaire dans la fabrication du coke, il y a les produits de la gazéification et un grand nombre d'autres gaz et de vapeurs qui s'échappent du haut fourneau, à une température élevée. Après les essais préliminaires faits par M. Ferrie sen. à la Monkland Iron Comp., les premiers résultats couronnés de succès ont été obtenus par MM. Cosh et Alexander, en 1879, aux Gartsherrie Iron Works Il y a lieu de rappeler encore que le charbon utilisé par les hauts fourneaux écossais est très riche en gaz ; il contient 40 °/₀ de matières volatiles et la tonne en fournit 354 mètres cubes de gaz

Dans le « Journal of the West of Scotland Iron and Steel Institute », n° 4, janvier 1902, R. Hamilton décrit les progrès réalisés et l'état actuel de la production de produits accessoires des gaz de hauts fourneaux dans le district écossais. Il en résulte qu'à l'heure actuelle, c'est-à-dire vingt ans après l'in-

---

(1) *Zeitschr. angew. Chem.*, 1897, p. 480

(2) *Mitteilungen des Vereins f. Gewerbefleiss*, 1897, p. 90.

troduction de la nouvelle industrie, les progrès réalisés résident plutôt dans l'agrandissement des établissements existants et la construction d'établissements nouveaux que dans le perfectionnement de plus en plus grand du procédé. Au point de vue de la production des produits accessoires, trois procédés différents entrent surtout en ligne de compte MM. Cosh et Alexander ont prouvé qu'on peut réussir par les moyens les plus simples, c'est-à-dire en refroidissant les gaz et les lavant à l'eau, à séparer complètement les produits accessoires. Lorsqu'en 1881 les produits, préparés par ce procédé, ont été jetés sur le marché, on constata que les produits goudronneux ne pouvaient être employés, parce qu'ils avaient une composition tout autre que le goudron de houille (1). On était donc obligé d'avoir recours à un procédé permettant d'obtenir de l'ammoniaque seulement, et point de goudron.

Dans ce procédé, indiqué par Addic et connu sous le nom de procédé de Langloan, les gaz chauds devaient être mélangés avec de l'acide sulfureux gazeux, provenant de la distillation de schistes sulfurés, et débarrassés de leur ammoniaque par lavage à l'eau ; sous l'action de l'air, l'acide sulfureux serait oxydé à l'état d'acide sulfurique Mais en pratique ce procédé présentait des difficultés insurmontables, fait d'autant plus regrettable que l'installation nécessaire était relativement simple et que le travail revenait à bon compte, vu l'économie en acide sulfurique.

Ce procédé a été introduit dans les usines à fer de Langloan, en 1884, et y était suivi jusqu'en 1894, époque à laquelle ces usines ont cessé le travail. Lorsque le travail y a été repris, en 1900, les difficultés s'opposant à l'utilisation du goudron n'existaient plus. Aussi le procédé de Langloan a été définitivement abandonné et il a été remplacé par le procédé dit procédé de Dampster, qui permet la récupération de tous les produits accessoires.

Un autre procédé a été appliqué dans les usines à fer de Summerlee. Ici, le gaz, sans être refroidi au préalable, est mélangé avec de l'acide sulfurique, dans des tours revêtues de plomb, et la solution de sulfate d'ammonium obtenue est évaporée. Au point de vue de la séparation de l'ammoniaque par l'acide sulfurique, ce procédé est un avant-coureur du procédé Mond, qui s'est répandu dans ces derniers temps et dont il va être question plus loin. Mais le procédé de Summerlee également a été abandonné, et, à partir de 1901, les gaz sont refroidis et lavés à l'eau.

Selon Hamilton, il n'existe, à l'heure actuelle, parmi les hauts fourneaux d'Ecosse utilisant la houille, que deux exploitations qui ne sont pas pourvues d'installations pour la récupération du goudron et de l'ammoniaque. Dans tous ces établissements, les gaz, préalablement refroidis, sont lavés à l'eau, et ce n'est que dans les détails que diffère le mode opératoire.

Hamilton attire encore l'attention sur un brevet puis en 1384, par Main et Galbreith, brevet ayant pour objet le traitement des gaz par l'acide chlorhydrique. Ce brevet n'a jamais passé dans le domaine de la pratique, bien qu'il s'appuie sur les recherches de Bunsen et Playfair, faites en 1844. Ces savants avaient fait des recherches sur les gaz de hauts fourneaux dans les établissements d'Alfreton, dans le Derbyshire, et ils avaient constaté la présence d'ammoniaque dans ces gaz. Ils avaient évalué le rendement en ammoniaque à 1 % calculée en sulfate d'ammonium), et avaient eu recours, pour séparer l'ammoniaque, à l'acide chlorhydrique.

La solution de chlorure d'ammonium obtenue devait être évaporée, et le gaz épuré pouvait être utilisé au chauffage.

Hamilton décrit ensuite ses propres essais, en vue d'utiliser directement les gaz à la production de carbonate d'ammonium, essais qui ont donné naissance à un procédé breveté. L'acide carbonique et l'ammoniaque se retrouvent dans les eaux provenant du lavage des gaz de hauts fourneaux, de sorte que les opérations ultérieures ne présentent aucune difficulté. Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir un produit suffisamment pur, et, du reste, les applications du carbonate d'ammonium sont très restreintes.

La façon dont l'azote du charbon se comporte à la distillation ou, en d'autres termes, le rendement en ammoniaque a été l'objet des recherches les plus approfondies A ce point de vue, l'observation suivante, faite en Angleterre, est fort intéressante : une variété de charbon, dont la composition permettait de s'attendre à des résultats favorables, a donné un mauvais rendement en goudron et en ammoniaque. Le charbon en question contenait 1,4 % d'azote, et les essais faits au laboratoire et à l'usine à gaz ont donné de bons résultats, au point de vue du rendement. Les gaz de hauts fourneaux brûlaient avec une flamme bien éclairante, et ne différaient aucunement des gaz des hauts fourneaux écossais, mais leur teneur en ammoniaque était très faible. On en chercha d'abord la cause dans la forte teneur en eau des minerais, fait qui avait pour conséquence la présence d'une grande quantité de vapeur d'eau dans les gaz de hauts fourneaux. Leur température était donc beaucoup plus faible que celle des gaz écossais. De plus, cette forte teneur avait une autre conséquence, en ce sens que le travail fourni par les condensateurs a été considérablement augmenté. On obtenait une grande quantité d'eau ammoniacale, mais cette eau était très faible. On avait alors essayé de calciner les minerais pour leur faire perdre une partie de leur eau et les rendre équivalents, sous ce rapport, aux minerais écossais. Par ce moyen, la température des gaz de hauts fourneaux s'était élevée de 232 à 271°, et leur composition, comparée à celle des gaz écossais, est représentée par le tableau suivant :

	Gaz de hauts fourneaux	
	anglais	écossais
CO^2	6,6	6,6
CO	28,4	28,0
CH^4	2,8	3,6
H	6,4	6,5
Az.	55,8	55,3

(1) Il est vrai de dire cependant qu'on avait trouvé bientôt des emplois particuliers à ces produits.

Mais l'application de la calcination n'avait pas amélioré le rendement en goudron et en ammoniaque. Il a été donc nécessaire de trouver ailleurs l'explication de ce fait, mais, jusqu'à présent, le problème n'est pas encore résolu. Soumis à la distillation, les deux variétés de charbon ne présentent pas de différence bien marquée. Le charbon anglais se comporte de la même manière que le charbon écossais, si ce n'est que le dégagement de gaz, dans le cas de charbon anglais, commence et finit plus tôt. L'examen des eaux provenant du lavage des gaz de hauts fourneaux avait montré que la majeure partie d'ammoniaque que ces gaz renfermaient était de l'ammoniaque fixe, combinée au chlore. Et, en effet, les charbons renfermaient du chlore. On chercha ensuite la cause du rendement supérieur du charbon écossais dans la plus forte teneur en eau combinée des minerais employés en Ecosse. On admettait que cette teneur plus forte empêchait la décomposition de l'ammoniaque. Mais en déterminant à différentes températures, la perte au feu, il a été constaté que, sous ce rapport, les deux variétés de minerais ne présentaient aucune différence notable. Le pouvoir éclairant des gaz de hauts fourneaux est dû à leur teneur en hydrocarbures et, en partie à la présence de carbone à l'état de grande division, carbone provenant de la décomposition de goudron. L'hydrogène mis en liberté dans cette décomposition peut se retrouver tel quel dans les gaz ou bien il s'y combine au chlore ou à l'oxygène.

Lorsqu'on distille le charbon anglais seul, on obtient une certaine quantité de goudron (214 livres anglaises par tonne). Mais en distillant un mélange de charbon et de minerai anglais, mélange fait dans les proportions employées dans les hauts fourneaux, le rendement en goudron était réduit au tiers environ (66 livres par tonne), en même temps qu'il y avait perte de 44 % d'ammoniaque. En remplaçant le minerai par du sable, le rendement était plus grand, il est vrai, mais n'atteignait pas celui obtenu dans le premier cas (170 livres par tonne). Ces essais prouvent que la présence seule, pendant la distillation, d'un corps indifférent, ne présente pas de bien grands inconvénients. La diminution qu'éprouve le rendement doit donc être dû à d'autres causes. Le charbon écossais également, chauffé en vase clos avec du minerai écossais, donne un faible rendement en goudron et en ammoniaque, de sorte qu'on ne peut pas nier l'influence de la teneur en oxygène des minerais sur la décomposition de goudron et d'ammoniaque. Jusqu'à présent on n'est pas encore parvenu à expliquer l'infériorité, au point de vue de la production de goudron et d'ammoniaque, des hauts fourneaux anglais.

Comme il vient d'être dit, il y a oxydation et décomposition de goudron et d'ammoniaque, quand on chauffe un mélange de charbon et de minerai dans une cornue. Si cette réaction ne se manifeste guère dans le travail en grand, c'est que ce phénomène est dû à la rapidité avec laquelle les gaz gagnent les parties supérieures, ce qui fait que les composés ammoniacaux et goudronneux traversent si rapidement les régions du four où une décomposition pourrait avoir lieu ; il est dû, de plus, au grand état de dilution dans lequel les combinaisons existent dans le courant de gaz. On a fait des essais dans le four même, et, dans ce but, on a prélevé, à l'aide de tubes, des échantillons de gaz dans les différentes parties, notamment là où l'influence exercée par l'oxygène des minerais était nulle. Mais la teneur en goudron était partout la même. Ce fait a conduit Hamilton à admettre que les différents corps qui entrent dans la constitution du minerai n'exercent aucune action importante mais qu'il y a lieu d'examiner de plus près la présence du chlore, dont il a été déjà question plus haut.

En distillant le charbon anglais au laboratoire, il a été constaté que les distillats aqueux ont d'abord une réaction faiblement alcaline, une réaction manifestement acide bientôt après et finalement de nouveau une réaction alcaline. Cette réaction acide passagère n'est pas due à la présence d'acide sulfureux ou d'acide sulfurique, mais à la présence de combinaisons chlorées. Le charbon écossais ne présente pas ce phénomène. Dans le charbon anglais, le chlore se trouve principalement sous forme de chlorure de sodium ; dans les gaz de hauts fourneaux, il était combiné au fer et à l'ammoniaque. On a ensuite percé le four anglais de trous latéraux et on y a prélevé des échantillons à différentes profondeurs, au-dessous du gueulard. Le haut fourneau avait une hauteur de 65 pieds anglais (19,8 mètres). A 16 pieds au-dessous du gueulard, les gaz avaient une réaction alcaline ; à 23 et à 31 pieds, la réaction était tantôt alcaline, tantôt acide. Les gaz provenant des différentes profondeurs avaient la composition suivante :

	21 pieds	25 pieds	31 pieds	38 pieds
CO^2	6,6	5,0	1,2	0,6
CO	28,2	28,4	35,0	36,4
CH^4	4,4	4,6	—	—
H	2,7	2,4	—	—
Az	58,1	59,6	63,8	63,0

Le gaz prélevé à 38 et à 44 pieds avait une forte odeur de cyanogène ; il recouvrait tous les objets avec lesquels il arrivait en contact, d'une couche blanche, qui se liquéfiait à l'air et présentait une forte réaction alcaline. Dans aucun des échantillons en question il n'a été possible de constater la présence de chlore libre. Mais en faisant passer les échantillons de gaz à travers une colonne d'eau, on a pu constater, dans cette dernière, la présence d'abondantes quantités de chlorure de zinc. Pour étudier l'influence de celui-ci sur la décomposition de goudron et d'ammoniaque, le charbon a été soumis à la distillation, après avoir été mélangé, non plus avec du minerai ou du sable, comme auparavant, mais avec du chlorure de zinc. Le rendement en huile de goudron (le produit avait un aspect tout autre que le goudron) représentait 27 unités % de la quantité qu'on aurait obtenue si on avait distillé le charbon seul. Plus tard, il a été constaté qu'il y avait encore plus de chlorure ferrique que de chlorure de zinc. Pour étudier également l'influence du chlorure ferrique, on a ajouté ce sel au charbon à distiller. Le rendement en goudron s'est alors élevé à 59 %, preuve que le chlorure ferrique n'exerce pas, au même degré que le chlorure de zinc, une influence destructive. En même temps, le goudron avait un aspect beaucoup plus favorable. L'examen de la manière dont se comportent les combinaisons chlorées en question fait supposer que la cause de la forte décomposition de goudron et d'ammoniaque,

dans les hauts fourneaux anglais, est due à l'action de certains corps à l'état de vapeurs. Vu les grandes difficultés, ces recherches n'ont pas été continuées

L'emploi des gaz de hauts fourneaux à l'alimentation de moteurs a été essayé, pour la première fois, par Riley, en 1894, à Wishaw, et, bien que les résultats fussent très satisfaisants, cet emploi n'a pas pris un bien grand développement. Il est à espérer que cela changera bientôt, car le pouvoir calorifique moyen de ces gaz est très grand.

Le goudron est un produit accessoire très important de l'industrie sidérurgique écossaise. Suivant son origine, il présente de grandes différences, au point de vue des quantités obtenues et au point de vue de la composition. Il renferme parfois une grande quantité de cendres, surtout lorsqu'on a eu recours à des minerais pulvérulents et que le travail a été mené rapidement. Ce goudron ne possède pas les bonnes qualités du goudron de houille, mais son prix est de 5 à 6 schillings (par tonne) inférieur à celui du goudron de houille.

Les eaux provenant du lavage des gaz présentent un plus grand intérêt scientifique, parce qu'on y retrouve presque toutes les combinaisons volatiles du haut fourneau. En ce qui concerne les eaux résiduaires des fabriques d'ammoniaque, on est déjà parvenu à obtenir, par évaporation, une masse contenant plus de 30 % de sels potassiques. Dans le tableau suivant, dressé par Hamilton, sont indiquées les quantités de sulfate d'ammonium produites, dans les hauts fourneaux écossais, pendant les années 1883-1900.

Année	Tonnes	Année	Tonnes	Année	Tonnes	Année	Tonnes
1883	400	1889	5 645	1893	8 333	1897	17 379
1886	3 950	1890	4 564	1894	9 675	1898	17 535
1887	4 808	1891	5 790	1895	14 188	1899	17 565
1888	4 930	1892	10 500	1896	16 111	1900	16 559

La production totale de goudron, en 1900, est évaluée à 122000 tonnes. En ce qui concerne la production des produits accessoires des gaz de gazogènes, elle n'est pas bien répandue, à l'heure actuelle, exception faite pour l'industrie écossaise des huiles minérales.

Lorsqu'il s'agit d'enlever aux gaz de gazogènes les produits accessoires, on diminue le pouvoir calorifique de ces gaz

Les gaz de gazogènes renferment non seulement les produits de la dégazéification, mais encore les produits de la gazéification, et le plus souvent, un excès de vapeur d'eau et d'air.

En traversant le gazogène, le combustible éprouve les mêmes modifications qu'en traversant le haut fourneau. Il s'en suit que généralement les rendements en goudron et en ammoniaque ne diffèrent pas sensiblement. Avec ces gazogènes, utilisant un charbon maigre, la production de goudron n'est pas avantageuse.

D'autre part, l'emploi de charbons gras détermine de grandes difficultés, par suite de l'accumulation de goudron, dans les gazogènes. Le seul gaz des gazogènes pouvant acquérir une certaine importance ne peut-être produit qu'à l'aide d'anthracite ou de coke, ce qui fait qu'il est relativement cher.

Dans le « Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure », N° 45 du 9 novembre 1901, le professeur R. Schättler-Brunswick décrit les tentatives faites en vue de produire, à l'aide de charbon bitumineux peu coûteux, un bon gaz de gozogènes et d'obtenir, en même temps des produits accessoires. Nous emprunterons à ce travail les données suivantes.

Lorsqu'on emploie du charbon bitumineux, les générateurs se bouchent facilement, par suite de forts dépôts de goudron Cet inconvénient a été surmonté par le Dr L. Mond en ce qu'il brûle presque complètement, dans le générateur même les vapeurs de goudron formées. Une autre particularité du procédé est due à ce que la gazéification a lieu à une température très basse, et, pour obtenir artificiellement cette basse température, Mond introduit, dans le four, de grandes quantités de vapeur ou les gaz provenant des machines à gaz. La chaleur dégagée par les gaz qui s'échappent est utilisée, comme il sera décrit plus loin.

En 1893, Brunner, Mond et Co ont établi, à Northwich, en Angleterre, une grande installation pour mettre en pratique le procédé Mond, et cette première installation a été suivie par plusieurs autres (fabrique de machines à gaz de Crossley Brothers à Openshaw-lez-Manchester, Premier Gas Engine Works, à Sandiaere près Nottingham).

Les avantages du procédé Mond sont moins palpables dans les petites installations que dans les grandes.

Pour préparer le gaz Mond, on se sert d'un fourneau à cuve revêtu de matériaux réfractaires et pouvant contenir 400 à 500 kilogrammes de charbon. Chaque fourneau consomme 20-24 tonnes de charbon menu par 24 heures. Le fourneau est terminé par une grille annulaire plongeant dans l'eau ; à sa partie supérieure, il est fermé par un entonnoir. C'est par cet entonnoir, dont la partie inférieure est toujours remplie de charbon, qu'on alimente le fourneau. Le charbon contenu dans l'entonnoir y distille déjà Les gaz distillés sont forcés de se rendre dans une zone chaude du four, où les composés goudronneux sont brûlés, et de là le gaz, presque entièrement exempt de goudron, s'échappe dans un tuyau latéral. Les cendres provenant de la combustion tombent automatiquement dans l'eau d'où on peut les enlever facilement. Les générateurs travaillent donc sans interruption Le fourneau est entouré d'un manteau de fer, et, dans l'espace annulaire ainsi formé, on insuffle de la vapeur et de l'air qui sont ainsi chauffés, avant de traverser la grille et de passer dans le fourneau. Il faut une grande quantité de vapeur pour maintenir, à l'intérieur du four, la basse température voulue.

On admet que la quantité de vapeur doit être deux fois et demie aussi forte que le poids du combustible.

Des gazogènes les gaz chauds et sursaturés de vapeur d'eau passent d'abord dans un réfrigérant tubulaire, dans lequel on produit le refroidissement au moyen de la vapeur d'eau et d'air arrivant en sens inverse. De là, les gaz un peu refroidis sont dirigés dans un grand laveur, où on produit, à l'aide d'un outillage mécanique, une pulvérisation d'eau, ce qui détermine un mélange intime de gaz et d'eau. La température tombe alors à 90°C. Le gaz arrive ensuite dans une tour élevée revêtue de plomb et de briques, dans laquelle il rencontre un courant d'acide sulfurique venant de la partie supérieure. La solution de sulfate d'ammonium qui s'accumule à la partie inférieure de la tour est dirigée de nouveau vers la partie supérieure, à l'aide de pompes, et cela jusqu'à ce qu'on obtienne le degré de concentration voulu.

On concentre alors cette solution et on obtient ainsi un produit généralement grisâtre, par suite de la présence d'une faible quantité de goudron. Au sortir de la tour à acide, le gaz passe dans une tour à réfrigérant, également revêtue de briques, dans laquelle il arrive en contact avec de l'eau, de sorte que l'excès de vapeur se dépose.

Après avoir passé sur un filtre rempli de sciure de bois, filtre qui ne doit être renouvelé qu'une fois par mois, le gaz peut être employé. L'eau chaude de la tour à réfrigération arrive dans une troisième tour, la tour dite à air, où elle rencontre un courant d'air fourni par une soufflerie ; l'air s'échauffe ainsi et est dirigé dans les réfrigérants tubulaires et les générateurs.

Les essais faits par Humphrey, en 1875, ont donné les résultats suivants.

Pour chaque tonne de combustible employée dans les générateurs, on insuffle 3000 kilogrammes d'air dans la tour à air ; cet air y absorba 1000 kilogrammes de vapeur à 70°. Ce mélange reçoit une nouvelle addition de 1500 kilogrammes de vapeur, de sorte que 5500 kilogrammes, ayant maintenant une température de 85°, arrivent dans le réfrigérant tubulaire, et ils le quittent avec une température de 250°. Dans le générateur, la quantité atteint 6500 kilogrammes, dont 4500 kilogrammes de gaz et 2000 kilogrammes de vapeur. La température atteint alors 450° ; elle tombe à 280°, dans le réfrigérant tubulaire et n'est plus que de 90° dans le laveur, et le mélange y arrive en contact avec 750 kilogrammes de vapeur, de sorte qu'il est composé ici de 4500 kilogrammes de gaz et 2750 kilogrammes de vapeur. La teneur en vapeur est de 38 unités °/₀ du mélange ; ce dernier n'est donc pas saturé de vapeur, puisqu'il faudrait, à cet effet, 64 °/₀ de vapeur Ce facteur est important, de peur qu'il n'y ait mise en liberté d'eau dans la tour à acide et partant dilution de l'acide sulfurique. Dans la tour acide, la température tombe à 80°, dans la tour à réfrigération à 65°, en même temps que 1500 kilogrammes de vapeur se déposent.

La tour de réfrigération fournit donc 5750 kilogrammes de gaz humide contenant environ 1250 kilogrammes de vapeur. L'eau de réfrigération entre dans la tour à réfrigération avec une température de 50° et la quitte avec 80°. Dans la tour à air, la température tombe de nouveau à 50°.

Le charbon employé dans les générateurs avait la composition suivante :

Carbone	67,9 °/₀
Azote	1,3 »
Soufre	1,3 »
Hydrogène et oxygène	14,7 »
Eau hygroscopique	7,3 »
Cendres	7,5 »

Voici la composition du gaz sec obtenu :

Gaz des marais	2,5 °/₀
Hydrogène	26,4 »
Oxyde de carbone	10,2 »
Acide carbonique	16,3 »
Azote	44,1 »

Le gaz fournit, par tonne de combustible employé, 44 kilogrammes de sulfate d'ammonium.

La consommation en eau est représentée par les chiffres suivants.

Il faut, pour une tonne de charbon, 1500 kilogrammes de vapeur.

750 kilogrammes s'évaporent dans l'eau Comme l'eau entre dans la tour à réfrigération avec une température de 50° et qu'elle la quitte à 88°, comme 4500 kilogrammes de gaz et de 2750 kilogrammes de vapeur sont refroidis de 80 à 65° et que 1500 kilogrammes de vapeur se déposent à 65, la quantité de chaleur échangée est de :

4500. 0,32. 15 + 2750. 0,48. 15 + 1500. 561 = 886000 calories, soit, en chiffres ronds, 30 mètres cubes d'eau nécessaire à la réfrigération. Dans la tour à chauffer, on dispose de 31,5 m. c. d'eau de 80°, dont 1000 kilogrammes s'évaporent, pendant que 3000 kilogrammes d'air s'échauffent de 30 à 70° Dans ce but, il faut avoir 3000. 0,27. 40 + 1000. 551 = 583 000 calories, dont la mise en liberté refroidit les 30,5 m. c d'eau de 583 : 30,5 = 19° On dispose donc de 0,5 m. c. d'eau par heure pour pertes et d'une différence de température de 11° pour le rayonnement. Il en résulte qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'eau et que la quantité d'eau nécessaire est limitée à 2,25 m. c.

Analyse des gaz de hauts fourneaux et de gazogènes.

Par **M. A. Wencelius.**

(*Stahl und Eisen*, vol. 22, p. 506.)

1. *Utilité des analyses complètes.* — Dans les laboratoires des usines métallurgiques, on se contentait jusqu'à présent, dans l'analyse des gaz, de doser volumétriquement l'acide carbonique, l'oxygène et l'oxyde de carbone.

A l'heure actuelle, les gaz de hauts fourneaux et de gazogènes jouent un rôle si important par suite de leur utilisation directe dans les moteurs à gaz, qu'il est nécessaire de faire des analyses plus complètes et de doser, en outre des trois gaz indiqués, l'hydrogène, le méthane et, par différence, l'azote. L'hydrogène se rencontre dans les gaz de hauts fourneaux et particulièrement dans les gaz de gazogènes en plus grande quantité qu'on ne le croit, et son dosage régulier est tout indiqué, d'autant plus que cette opération n'offre aucune difficulté.

2. *Echantillonnage.* — La prise d'essai des gaz se fait très facilement à l'aide de l'appareil décrit par Campredon (1), j'y remplace toutefois les robinets par des pinces de Mohr. Il est à recommander de se servir d'eau saturée de sel marin, parce que l'eau pure absorbe une grande quantité de gaz. Voici les résultats des deux analyses faites sur la même prise d'essai, la première immédiatement après la prise d'essai, la seconde 24 heures plus tard.

	CO^2	O	CO	H	CH^4	Az
1.	9,8	0,4	28,8	4,6	0,8	55,6
2.	6.8	0,8	28,5	3,7	0,7	59,5

Je recommande dès lors l'emploi de l'eau salée à saturation, non seulement pour la prise d'essai, mais encore pour la burette graduée de l'appareil, à moins qu'on ne lui préfère le mercure.

Winkler (2) préconise, pour l'échantillonnage des gaz, un appareil très simple, consistant en un tube en verre large, dont les deux extrémités sont rétrécies et munies de tubes de caoutchouc avec pinces de Mohr. On relie l'une des extrémités au tuyau de prise de gaz, et par l'autre extrémité, on aspire, à l'aide d'une poire aspirante en caoutchouc, l'air contenu dans le tuyau. Si le gaz a de la pression, il suffit d'ouvrir les deux pinces, ce qui détermine l'entrée du gaz dans le tube. Une fois que celui-ci est complètement purgé d'air par le courant gazeux, on ferme les deux extrémités ; de cette manière, on évite l'emploi de l'eau pour la prise d'essai

Il va sans dire que ces tubes peuvent être employés pleins d'eau.

3. *Appareils.* — Les appareils généralement employés dans les laboratoires sont ceux d'Orsat, de Bunte et de Hempel.

La burette de Bunte présente le grand inconvénient de nécessiter beaucoup de réactifs et une grande habileté manuelle.

La burette de Hempel et les différentes pipettes à absorption recommandées par cet auteur sont très répandues et permettent une analyse complète et exacte des gaz. On ne peut cependant pas confier ces instruments délicats à des aides, et comme l'analyse industrielle des gaz doit être souvent faite par des jeunes gens inexpérimentés, il est avantageux d'avoir recours à des méthodes simples, n'exigeant pas un trop grand nombre de manipulations, qui causent des pertes de gaz ou l'entrée l'air. C'est là un des désavantages de l'appareil de Hempel, si répandu en Allemagne surtout ; il ne peut être mis qu'entre les mains de chimistes ayant l'habitude de manier ces sortes d'instruments.

L'appareil d'Orsat est d'un usage plus commode et plus facile à manier. Il a subi plusieurs modifications de construction par Salleron, Aron, Fischer et Muencke. Il permet le dosage de trois corps, savoir : l'acide carbonique, l'oxygène et l'oxyde de carbone. La modification imaginée par Lunge permet, en outre, le dosage de l'hydrogène Je donne la préférence à la modification Orsat-Muencke à trois pipettes.

4. *Réactifs.* — Dans ces appareils, on absorbe l'acide carbonique par une solution de soude caustique, l'oxygène par une solution pyrogallate de sodium et l'oxyde de carbone par une solution chlorhydrique ou une solution ammoniacale de chlorure cuivreux. Pour préparer la solution ammoniacale de chlorure cuivreux, il convient d'employer la recette indiquée par Hempel, pour la solution chlorhydrique celle de Winkler Pour absorber l'oxygène, je donne la préférence à des filaments de phosphore dans l'eau. L'acide phosphoreux qui se forme ainsi est soluble dans l'eau de sorte qu'il suffit de renouveler celle-ci de temps en temps, l'appareil fonctionnant bien aussitôt longtemps qu'il y a du phosphore.

5. *Absorption.* — L'acide carbonique et l'oxygène sont très rapidement absorbés, et, en général, deux ou trois lectures successives suffisent.

Il n'en est pas de même avec l'oxyde de carbone, et je puis affirmer que les résultats obtenus sont toujours trop faibles de 2-4 $^0/_0$, malgré 20-40 lectures. L'absorption de ce gaz n'est jamais complète, qu'on ait recours à la solution acide ou qu'on emploie la solution ammoniacale, et toutes les analyses faites sans combustion, avec trois pipettes seulement, sont inexactes, au point de vue du dosage de l'oxyde de carbone. En laissant le gaz pendant longtemps dans la pipette, avec la solution acide de chlorure cuivreux, on obtient aucun résultat L'absorption est activée par le mouvement, mais malgré l'intervention de ce facteur elle demeure incomplète. Il est vrai qu'une solution fraîchement préparée donne des résultats meilleurs qu'une solution ancienne, parce qu'une liqueur ayant déjà servi aban-

(1) Campredon. — *Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur*, p. 200, fig. 113.
(2) Dr Cl. Winkler. — *Lehrbuch der technischen Gasanalyse*, 2e éd., 1892, p. 23, fig. 18 et 19.
(3) Dr Walther Hempel. — *Gasanalytische Methoden*, 3e édit., 1900.

donne toujours une certaine quantité de gaz oxyde de carbone qu'elle avait primitivement absorbé, surtout lorsqu'elle a été mise en contact avec un gaz ne contenant que peu ou point de ce corps. En employant une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, on constate que l'absorption se fait plus rapidement. Mais cette solution, surtout si elle est fraîchement préparée, abandonne une petite quantité de gaz ammoniac et on est obligé, avant de faire la lecture, de faire passer le gaz à travers la pipette à phosphore, pour le débarrasser de gaz ammoniac. Celui-ci augmente le volume, tandis que les vapeurs blanches d'acide phosphoreux n'exercent aucune influence sur le volume du gaz.

Lorsque donc on veut déterminer la teneur exacte d'un gaz en oxyde de carbone, il faut absolument faire la combustion et transformer, par l'oxygène, CO en CO^2. Cette opération nécessite, en même temps, le dosage de l'hydrogène et du méthane.

De cette manière, on obtient la composition exacte du gaz et on peut calculer plus rigoureusement son pouvoir calorifique.

6. *Combustion.* — Dans le gaz, entièrement débarrassé, par absorption, d'acide carbonique, d'oxygène et de la majeure partie d'oxyde de carbone, il ne reste plus à déterminer, par combustion, que l'hydrogène, le méthane et un résidu d'oxyde de carbone.

Le restant est constitué par de l'azote qu'on évalue par différence Les trois corps combustibles, brûlés par l'oxygène fournissent de l'anhydride carbonique et de l'eau. C'est pourquoi on devra commencer par introduire de l'oxygène dans le mélange gazeux résiduaire.

On peut aussi, pour simplifier le travail, remplacer ici l'oxygène par l'air ; dans ce cas, le volume d'air multiplié par 0,21 donne la quantité d'oxygène correspondante. La composition de l'air est assez constante ; même l'atmosphère des laboratoires contient peu d'acide carbonique et sa teneur en oxygène est toujours de 20-21 $^0/_0$. Du reste, on peut toujours faire passer le mélange d'air et de gaz à travers une pipette remplie de lessive de soude avant de procéder à la combustion. On a alors le triple avantage d'éliminer toute trace d'acide carbonique provenant de l'air, de favoriser le mélange intime de l'air et du gaz et de débarrasser des vapeurs acides la pipette remplie de solution acide de chlorure cuivreux (en supposant, bien entendu qu'on a employé celle-ci.)

En opérant sur 100 centimètres cubes de gaz de hauts fourneaux, il suffit, pour faire la combustion, de 30 centimètres cubes d'air. Lorsqu'il s'agit de gaz de gazogènes, qui contiennent souvent beaucoup d'hydrogène, il faut une plus grande quantité d'air et l'emploi de l'appareil d'Orsat et de la plupart de burettes graduées en usage dans les laboratoires devient difficile, à moins qu'on ne remplace l'air par l'oxygène pur. Dans ce cas 15-20 centimètres cubes d'oxygène sont suffisants.

Il existe plusieurs procédés pour faire la combustion. Campredon recommande l'eudiomètre de Riban, qui nécessite une pile et une bobine d'induction pouvant donner une étincelle de 10-12 millimètres de longueur.

Hempel a construit une pipette à explosion spéciale ; Thörner a modifié l'appareil d'Orsat en y adaptant un eudiomètre. A côté des dangers que présente souvent l'emploi de l'eudiomètre, l'installation d'une pile et d'une bobine complique le travail, et c'est pour ces raisons qu'on donne la préférence à d'autres procédés de combustion.

On peut aussi faire passer le mélange gazeux à travers un tube de verre chaud et contenant de l'oxyde de cuivre. De cette manière, on est certain de brûler l'hydrogène et l'oxyde de carbone, mais le méthane exige une haute température qu'on n'atteint que difficilement dans un tube de verre. Je n'ai jamais obtenu de bons résultats avec cette méthode. L'emploi de l'amiante au palladium n'est à recommander que pour le dosage de l'hydrogène seul.

Reste encore l'emploi du tube capillaire en platine de Drehschmidt appareil qui est d'un usage très commode C'est un tube en platine de 100 millimètres de longueur, de 3 millimètres de diamètre extérieur et d'environ 0,7 mil de diamètre intérieur. Ce tube est rempli de plusieurs fils de platine très fins, de sorte que l'espace nuisible est fort restreint. A ses deux extrémités, le tube de platine est soudé à des tubes de cuivre qui plongent dans de petits bassins pleins d'eau et faisant office de réfrigérants. Cet appareil a été très avantageusement modifié par Winkler (1).

Le mélange de gaz et d'air peut donc être brûlé avec avantage dans le tube de Drehschmidt. On relie ce tube à la burette à gaz, d'une part, et à une pipette de Hempel simple d'autre part ; cette dernière est remplie de solution saturée de sel marin et ne sert que comme réservoir à gaz. On chauffe le tube de platine au rouge blanc à l'aide d'un bon brûleur à gaz, et on fait passer le gaz, par l'intermédiaire de ce tube, de la burette dans la pipette et, une seconde fois, de la pipette dans la burette graduée. On détermine alors la diminution de volume, ensuite l'acide carbonique formé et finalement l'oxygène.

A l'aide de ces trois données, on peut évaluer facilement les quantités des gaz en présence.

7. *Calcul de l'analyse,* — On sait que :

(1) $$2 \text{ vol. CO} + 1 \text{ vol. O} = 2 \text{ vol. CO}^2.$$

(2) $$1 \text{ vol. CH}^4 + 2 \text{ vol. O} = 1 \text{ vol. CO}^2 + 2 \text{ vol. H}^2\text{O}.$$

(3) $$2 \text{ vol. H} + 1 \text{ vol. O} = 2 \text{ vol. H}^2\text{O}.$$

En désignant par C la contraction mesurée, par K l'acide carbonique formé et par S l'oxygène consommé, on aura, d'après ces trois formules :

(4) $$C = \frac{CO}{2} + 2\,CH^4 + \frac{3\,H}{2}.$$

(5) $$K = CO + CH^4.$$

(6) $$S = \frac{CO}{2} + 2\,CH^4 + H^2.$$

(1) *Op. cit.*, p. 164, fig. 78.

Lorsqu'on se sert, pour la lecture, d'une burette d'un volume de 100 centimètres cubes et ayant son zéro en bas, on peut représenter les différentes hauteurs de la manière suivante, à condition d'opérer sur 100 centimètres cubes de gaz.

A	niveau après absorption de CO^2.		
A^1	»	»	» de O.
A^2	»	»	» presque complète de CO.
A^3	»	»	introduction d'air $A^3 = 0$ autant que possible).
A^4	»	»	combustion et refroidissement.
A^5	»	»	absorption de CO^2 formé par la combustion.
A^6	»	»	absorption de O restant.

Après complète absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène et absorption partielle de l'oxyde de carbone, le volume de l'oxygène introduit dans l'appareil est de :

$$(A^2 - A^3)\ 0{,}21.$$

Le volume de l'oxygène restant est $A^6 - A^5$; l'oxygène employé pour la combustion est donc déterminé par l'équation :

$$(A^2 - A^3)\ 0{,}21 - (A^6 - A^5) = S.$$

Si $A^6 = A^5$, il n'y aurait pas eu assez d'oxygène pour la combustion, et il faudrait recommencer cette opération, après avoir introduit une nouvelle quantité d air.

La diminution de volume (contraction) est :

$$(A^4 - A^3) = C.$$

Enfin, l'acide carbonique formé est :

$$(A^5 - A^4) = K.$$

Les équations dont il a été question plus haut permettent de trouver facilement tous les corps cherchés.

Pour calculer le volume des gaz, on peut se servir du tableau suivant :

$$CO^2 = A$$
$$O = A^1 - A$$
$$H = C - S$$
$$CH^4 = \frac{2\,C - (3\,H + K)}{3}$$
$$CO = (A^2 - A^1) + (K - CH^4)$$
$$Az = (100 - A^6) - (A^2 - A^3)\ 0{,}79$$

ou bien

$$Az = 100 - (CO^2 + O + H + CH^4 + CO)$$

Si, au lieu d'air, on a employé l'oxygène, les formules indiquées doivent être modifiées, en ce sens que :

$$S = (A^2 - A^3) - (A^6 - A^5)$$

et

$$Az = 100 - A^6.$$

8. *Exemples d'analyses.* — Pour terminer j'indiquerai deux exemples d'analyses.

Dans la première, on a examiné un gaz de hauts fourneaux et il a été fait usage d'air pour la combustion ; dans la seconde, il s'agit d'un gaz de gazogènes et ici c'est l'oxygène qui a été employé pour la combustion.

		I	II
A	=	7,3	7,0
A^1	=	7,9	7,5
A^2	=	34,2	19,5
A^3	=	0,0	0.5
A^4	=	6,2	32.0
A^5	=	9.5	36,1
A^6	=	12,5	40.7
C	=	6.20	31,50
K	=	3,00	4,10
S	=	3,88	14,40

		I	II
CO^2	=	7,30	7,00
O	=	0,60	0.50
H	=	2,32	17,10
CH^4	=	0,81	2.53
CO.	=	28,49	13,57
Az.	=	60,48	59.30
		100,00	100,00

9. *Manière d'opérer au laboratoire de Differdange.* — Au laboratoire de la société des Hauts Fourneaux et Charbonnages de Diffendange-Daunenbaum, à Differdange, l'analyse des gaz joue un rôle très important. C'est la première usine qui puisse montrer, alignés dans une même station centrale, onze moteurs à gaz, représentant une force de près de 6000 chevaux-vapeur et marchant exclusivement avec le gaz provenant de trois hauts fourneaux de grande production.

C'est un simple appareil Orsat-Muencke auquel on a adopté le tube capillaire en platine de Drehschmidt et Winkler, ainsi qu'une pipette de Hempel simple.

La durée d'une analyse complète est de trois quarts d heure.

On est en train de construire un appareil réunissant, dans une caisse en bois, transportable, les différentes parties de l'appareil qui vient d'être décrit. Cet appareil a encore l'avantage de permettre des analyses de gaz de gazogènes, avec combustion au moyen de l'air, analyses qui, ainsi qu'il a été dit plus haut, sont impossibles à faire avec les appareils ordinairement employés. Un dispositif très simple réduit les espaces nuisibles à un minimum.

Constitution d'huiles à gaz

Par MM. R. Roos et J.-P. Leather.

(*Journal of the Society of chemical Industry*, vol. XXI, p. 676.)

Au mois de novembre 1900, la Burnley Corporation avait commencé à employer du gaz à l'eau carburé.

Voici les résultats de 24 heures qui y ont été obtenus, avec l'huile russe : quantité de gaz produit : 1 218 300 pieds cubes ; quantité d'huile employée : 3 304 gallons = 2,71 gallons par pied cube ; pouvoir éclairant moyen : 22,12 bougies = 8,16 bougies par gallons ; quantité de coke employée : 39 741 livres = 32,34 livres par 100 pieds cubes.

Ces résultats ont été considérés comme éminemment satisfaisants, et ils le restaient aussi longtemps qu'on avait recours à l'huile russe. Mais, l'année suivante, on s'est approvisionné d'huile solaire de Bornéo, et aussitôt on a constaté une diminution considérable dans la qualité et la quantité du gaz produit. De plus, après peu de temps déjà, la quantité de goudron avait augmenté dans des proportions énormes. Le simple changement d'huile avait eu pour conséquence une diminution d'environ 600 pieds cubes de gaz par 24 heures, soit une perte d'environ 38 % calculés sur la quantité de gaz produite antérieurement, et, d'autre part, le pouvoir éclairant a été réduit d'environ 30 %, par rapport à la quantité d'huile employée.

La température à laquelle une huile se décompose exerce évidemment une influence considérable sur la qualité et la quantité du gaz qui prend naissance. Pendant l'exercice précédent, nous avons soigneusement déterminé, au moyen d'un pyromètre électrique, la température la plus favorable pour l'huile russe, et, nous basant sur ces données, nous avons traité l'huile de Bornéo à la même température, soit à 1 200° F., au robinet central.

Comme les résultats obtenus avec cette dernière huile étaient fort peu satisfaisants, nous avons essayé de faire l'opération à d'autres températures, inférieures et supérieures, températures qui ont été soigneusement contrôlées avec un pyromètre. Mais ces essais n'ont pas été couronnés de succès, nous n'avons pas obtenu une amélioration mais plutôt un résultat opposé.

Nous avons dès lors porté notre attention sur la composition chimique de l'huile et nous avons constaté que, soumise à la distillation fractionnée, elle fournit des résultats tout autres que l'huile russe. Bien que la densité de l'huile de Bornéo soit plus élevée que celle de l'huile russe, son point d'ébullition est plus faible et son indice de réfraction est beaucoup plus fort.

Pour mieux comprendre ces résultats, nous avons entrepris l'étude complète de la matière et nous avons fait des recherches sur les quatre principales huiles du commerce, c'est-à-dire l'huile russe, l'huile américaine, l'huile de Bornéo et l'huile du Texas.

Nous nous sommes proposé de faire les opérations suivantes :

1° Distillation fractionnée ;
2° Détermination quantitative de chaque fraction ;
3° Densité des fractions ;
4° Indice de réfraction de chaque fraction ;
5° Quantité de brome absorbé par chaque fraction ;
6° Gazéification de l'huile par un procédé de laboratoire ;
7° Analyse et densité du gaz ainsi obtenu.

Les résultats obtenus sont réunis dans les tableaux suivants :

Huile solaire russe

Densité : 0,872 ; indice de réfraction : 1,4794

Nº de la fraction	Point d'ébullition °C	Quantité distillée %	Par degré %	Densité (eau à 15° C = 1	Indice de réfraction μ_D	Brome absorbé 17 heures	Brome absorbé 15 minutes	$\frac{\mu_D - 1}{d}$
1	200-225	2,0	0,08	0,830	1,4565	—	—	0,5500
2	225-245	4,0	0,20	0,838	1,4613	33,8	11,2	0,5505
3	245-265	7,2	0,36	0,849	1,4672	31,2	15,8	0,5503
4	265-275	9 0	0,90	0.855	1,4704	26,8	12,7	0,5514
5	275-295	7,2	0,94	0,862	1,4741	21,7	13,7	0,5500
6	295-295	11,5		0,862	1,4741	24,2	12,5	0,5500
7	295-305	6,7	0,67	0,867	1,4759	20,4	13,6	0,5489
8	305-330	9,2	0,37	0,871	1,4783	24,4	10,7	0,5491
9	330-350	10,5	0,52	0,874	1,4806	23,8	15.1	0,5499
10	350-360	10,0	0,00	0,880	1,4840	24,9	14,6	0,5400
11	360-370	6,2	0,62	0,884	1,4856	23,9	15,5	0,5493
12	370-400	7,5	0,25	0,891	1,4896	27,2	17,3	0,5495
13	400-430	6.0	0,20	0,903	1,4962	33,1	18,0	0,5495
14	Résidu	3,0	—	0,836	Trop foncé	53,9	—	—

Huile solaire américaine

Densité : 0,851 ; indice de réfraction : 1,4723

N° de la fraction	Point d'ébullition °C	Quantité distillée °/₀	Par degré °/₀	Densité (eau à 15° C = 1)	Indice de réfraction μ_D	Brome absorbé		$\frac{\mu_D - 1}{d}$
						17 heures	15 minutes	
1	150-200	2,0	0,04	0,7708	1,4276	82,7	—	0,5547
2	200-250	3,0	0,06	0,7997	1,4459	76,6	36,8	0,5576
3	250-280	5,2	0,17	0,8205	1.4552	68,1	30,3	0,5548
4	280-300	5,2	0,26	0.8295	1 4606	63.7	25,7	0,5553
5	300-310	6,0	0.60	0.8356	1,4639	57,5	25,3	0,5552
6	310-315	2,8	0,56	0,8418	1,4659	55,6	22,4	0,5535
7	315-320	6.6	1,32	0,8430	1,4665	55.5	20.6	0,5534
8	320-325	6.8	1,36	0,8459	1,4678	47,8	19,1	0,5530
9	325-330	5,4	1,08	0,8466	1,4685	51,4	18,2	0.5534
10	330-340	8,1	0.81	0.8538	1,4710	49,2	23,4	0,5517
11	340-350	6,2	0,62	0,8573	1,4729	49,3	24.5	0,5516
12	350-360	7,6	0,76	0,8613	1,4759	50,1	22,1	0,5525
13	360-370	8,0	0,80	0,8653	1,4783	48,4	20.2	0,5528
14	370-375	6,6	1,32	0,8687	1,4794	51,3	20,6	0,5519
15	375-380	6,0	1,20	0,8707	1,4811	52,2	21,5	0,5525
16	380-400	6,8	0.34	0.8729	1,4823	52,9	26,3	0,5525
17	400-420	4,6	0,23	0,8791	1,4867	57,2	24,2	0,5536
18	Résidu	3,1	—	—	Trop foncé	—	—	—

Huile solaire du Texas

Densité : 0,883 ; indice de réfraction : 1,4806

N° de la fraction	Point d'ébullition °C	Quantité distillée °/₀	Par degré °/₀	Densité (eau à 15° C = 1	Indice de réfraction μ_D	Brome absorbé		$\frac{\mu_D - 1}{d}$
						17 heures	15 minutes	
1	200-222	8,3	0.37	0.8447	1,4586	16,1	—	0,5429
2	222-249	13,9	0.51	0.8600	1,4659	27,7	7,8	0,5430
3	249-266	17,8	1,05	0,8743	1,4735	30,4	9,5	0,5416
4	266-276	9,5	0,95	0.8847	1.4789	36,7	10.9	0,5413
5	276-288	11,2	0,93	0,8915	1,4834	43,0	14,3	0,5422
6	288-299	11.9	1,08	0.8970	1 4878	50,7	15 5	0,5438
7	299-310	7,3	0.66	0.9029	1,4900	46,4	18,2	0,5427
8	310-326	9,2	0,51	0,9093	1.4938	46,7	19,9	0,5431
9	326-350	6,1	0,25	0,9170	1,5002	51,3	22,8	0,5455
10	350-382	2,6	0,08	0,9237	1 5023	51,7	28,2	0,5438
11	Résidu	2,2	—	—	Trop foncé	—	—	—

Huile solaire de Bornéo

Densité : 0,9015 ; indice de réfraction : 1,5067

N° de la fraction	Point d'ébullition °C	Quantité distillée °/₀	Par degré °/₀	Densité eau à 15° C = 1)	Indice de réfraction μ_D	Brome absorbé		$\frac{\mu_D - 1}{d}$
						17 heures	15 minutes	
1	170-175	2,4	0,48	—	1,4613	—	—	—
2	175-180	5,0	1,00	0,832	1,4639	49.9	32,7	0,5576
3	180-187	5.3	0.75	0,846	1,4723	49,1	31,7	0,5585
4	187-200	3,2	0,25	0,856	1,4783	48,6	31.2	0,5575
5	200-225	9.4	0,38	0,871	1.4863	47,2	31,5	0,5588
6	225-235	5.5	0,55	0.881	1 4925	48,8	30,9	0,5590
7	235-245	11,9	1,19	0.893	1,5008	50,4	32,3	0,5608
8	245-250	6,7	1,35	0.901	1,5058	54,2	35,7	0,5614
9	250-265	8,5	1.00	0,913	1,5127	57,3	37.3	0.5616
10	265-265	6,4		0,916	1,5148	56,0	37,6	0,5620
11	265-270	7,1	1,42	0.919	1.5165	.66,4	37.9	0,5620
12	270-275	6,9	1,38	0,921	1.5187	57,8	39,1	0,5632
13	275-280	6.0	1,20	0,927	1,5210	54,2	39.4	0,5620
14	280-285	2,9	0.58	0.932	1,5227	56,6	40.4	0,5608
15	285-290	3,2	0,64	0,935	1,5240	57,5	41,0	0,5604
16	290-300	2,9	0,29	0,939	1,5270	58,5	41,9	0,5612
17	300-320	2,9	0.15	0,948	1.5315	58.8	42,0	0,5606
18	Résidu	3,7	—	0,971	Trop foncé	55,1	—	—

Huile russe raffinée

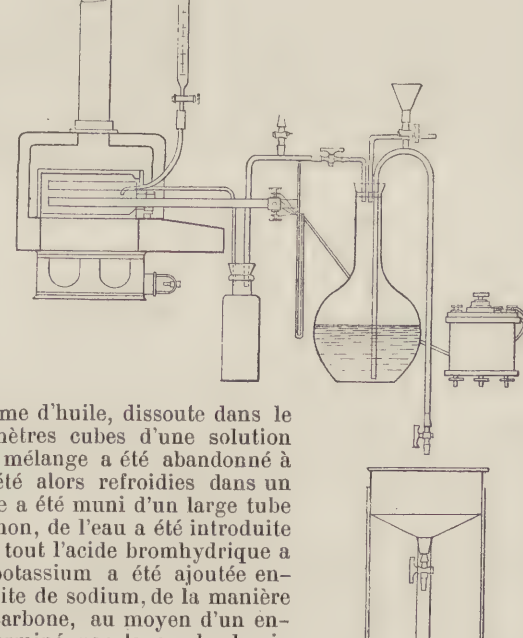
Densité : 0,825 ; indice de réfraction : 1,4521

Nº de la fraction	Point d'ébullition °C	Quantité distillée $^0/_0$	Par degré $^0/_0$	Densité (eau à 15° C = 1)	Indice de réfraction μ_D	Brome absorbé 17 heures	$\frac{\mu_D - 1}{d}$
1	115-149	3,4	0,10	0,7801	1,4276	16,9	0,5481
2	149-155	4,3	0,27	0,7820	1,4284	19,2	0,5478
3	155-171	8,0	0,50	0,7902	1,4315	22,7	0,5461
4	171-177	6,5	1,08	0,7963	1,4354	23,1	0,5468
5	177-182	4,5	0,90	0,8006	1,4377	25,5	0,5467
6	182-193	8,0	0,72	0,8072	1,4422	31,5	0,5478
7	193-198	6,4	1,20	0,8132	1,4456	32,4	0,5480
8	198-210	8,0	0,66	0,8190	1,4488	33,9	0,5480
9	210-221	8,5	0,78	0,8254	1,4524	33,3	0,5481
10	221-237	13,5	0,85	0,8328	1,4565	31,9	0,5482
11	237-254	10,5	0,62	0,8415	1,4619	40,0	0,5489
12	254-276	9,5	0,43	0,8496	1,4665	35,6	0,5491
13	276-293	5,6	0,33	0,8597	1,4713	41,6	0,5482
14	Résidu	3,3	—	—	1,4817	—	—

En examinant de plus près ces résultats, on voit que, bien que toutes les huiles (à l'exception de l'huile russe raffinée) commencent à bouillir à la même température à peu près, l'huile de Bornéo distille entièrement à une température déterminable au thermomètre à mercure, tandis que les autres huiles distillent à des températures beaucoup plus élevées, et cela dans l'ordre suivant : huile du Texas, huile américaine, huile russe.

Cette dernière renferme les fractions à point d'ébullition le plus élevé.

L'examen des densités et la comparaison des fractions à point d'ébullition semblable montre que la densité de l'huile de Bornéo est la plus forte et que, à ce point de vue, les huiles décroissent graduellement dans l'ordre suivant : huile du Texas, huile russe, huile américaine. En ce qui concerne les indices de réfraction des fractions de même point d'ébullition, c'est l'huile de Bornéo qui a l'indice de beaucoup le plus fort, l'huile américaine le plus faible ; pour l'huile russe, l'indice est plus fort que celui de l'huile américaine, la différence décroissant à mesure *que le point d'ébullition s'élève. L'huile* du Texas se rapproche de l'huile russe, au point de vue des fractions inférieures, mais croît beaucoup plus rapidement, dans ses fractions supérieures, de sorte qu'elle occupe, sous le rapport de l'indice de réfraction, une place intermédiaire entre l'huile américaine et l'huile de Bornéo.



Avant de passer à l'examen du brome absorbé, nous croyons utile de décrire les méthodes employées pour déterminer cette constante. Tout d'abord, le brome absorbé a été déterminé par le procédé de Mc Ilhiney, c'est-à-dire que 1 gramme d'huile, dissoute dans le tétrachlorure de carbone, a été traité par 2 centimètres cubes d'une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone. Ce mélange a été abandonné à l'obscurité pendant 17 heures. Les bouteilles ont été alors refroidies dans un mélange réfrigérant, le bouchon de chaque bouteille a été muni d'un large tube de caoutchouc et, en soulevant légèrement le bouchon, de l'eau a été introduite dans la bouteille par succion ; de cette manière, tout l'acide bromhydrique a été absorbé. Une quantité suffisante d'iodure de potassium a été ajoutée ensuite, et l'iode mis en liberté a été titré à l'hyposulfite de sodium, de la manière ordinaire. Après élimination du tétrachlorure de carbone, au moyen d'un entonnoir séparateur, l'acide bromhydrique a été déterminé par la soude demi-normale.

Cette méthode n'est pas à l'abri de tout reproche, en ce sens qu'une réaction secondaire se manifeste rendant les indices d'absorption et d'addition inexacts. C'est pourquoi nous avons déterminé le brome absorbé par chaque fraction après 15 minutes de repos.

En même temps, nous avons déterminé le brome absorbé, en 15 minutes, par l'hexane et l'hexylène purs, Le premier n'absorbe pas le brome tandis que l'hexylène en absorbe 188 $^0/_0$, au lieu de 190 qu'exige la théorie. Nous sommes d'avis que ce sont les oléfines seules qui sont attaquées d'une manière quelque peu prononcée. Il en résulte que le brome absorbé donne des indications sur la quantité d'oléfines que renferment les huiles, les naphtènes et les paraffines n'étant pas attaquées par le brome, à froid et à l'obscurité.

Pour opérer la gazéification des huiles, nous nous sommes servi de l'appareil suivant (voir page 277). Une cornue en fer a été disposée de telle manière qu'elle pût être chauffée au four à moufle. Cette cornue était munie d'un pyromètre électrique et de deux tubes, respectivement destinés à l'introduction de l'huile dans la cornue et à la sortie du gaz. L'huile a été versée au moyen d'une burette graduée et le gaz a été conduit, à sa sortie de la cornue, dans un petit bocal, pour y déposer le goudron, et de là dans un grand ballon.

Au commencement de chaque expérience, le ballon était rempli d'eau, et celle-ci s'écoulait, par un siphon, à mesure que le gaz entrait. Le courant gazeux a été réglé à l'aide d'un manomètre. La quantité d'eau écoulée permettait de mesurer le volume de gaz produit, volume qui a été ramené à la température ordinaire et à la pression normale. Au moyen d'un entonnoir à robinet, on pouvait prélever une certaine quantité de gaz pour l'analyse. Après plusieurs expériences, nous avons constaté qu'en chauffant le four jusqu'à ce que le pyromètre indiquât la température voulue et qu'en éloignant alors la source de chaleur, on pouvait introduire lentement 15 centimètres cubes d'huile dans la cornue, sans que la température éprouvât un changement bien sensible.

Nous avons donc décomposé 15 centimètres cubes d'huile à la température de 1 350° F. et nous avons recueilli le gaz comme il vient d'être décrit. Nous avons pris cette température, parce que la production de gaz à l'eau carburé nous avait montré que c'est cette température qui est la plus favorable pour faire entrer l'huile dans le carburateur. Nous avons analysé le gaz produit et nous avons déterminé sa densité, ce qui a permis d'évaluer la quantité produite et, par différence, les pertes, que nous considérons comme goudron. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau ci-dessous.

	Huile solaire russe	Huile solaire de Bornéo	Huile solaire américaine	Huile solaire du Texas	Huile raffinée russe
Quantité de gaz par centimètre cube d'huile	465,7	301,00	442,6	397,4	429,0
Densité	0,833	0,765	0,885	0,737	0,775
Poids de gaz produit par centimètre cube d'huile . . . . . gr.	0,502	0,298	0,506	0,388	0,430
Goudron (par différence) °/₀	42,1	67,0	40,5	57,0	47,9
Analyse du gaz					
Vapeurs d'hydrocarbures	4,0	4,0	3,2	3,4	3,8
Hydrocarbures lourds	30,2	22,8	33,0	26,8	28,0
Méthane	54,2	60,0	52,5	56,2	57,0
Hydrogène	12,0	13,6	11,6	13,4	11,5

Les résultats obtenus pour les huiles russes et de Bornéo concordent avec ceux obtenus, pour les mêmes huiles, dans la carburation, sur une grande échelle, du gaz à l'eau, et cela non seulement au point de vue de la quantité et de la qualité du gaz produit, mais aussi au point de vue de la quantité de goudron formé.

Le tableau ci-dessus montre aussi que les huiles russe et américaine fournissent des résultats à peu près identiques et que dans le cas d'huile de Bornéo, 70 °/₀ environ échappent à la gazéification, à la température indiquée. L'huile du Texas occupe, ici aussi, une place intermédiaire. La différence essentielle du gaz produit réside dans la teneur en hydrocarbures lourds. Or comme le pouvoir éclairant du gaz dépend de la quantité de vapeurs d'hydrocarbures et d'hydrocarbures lourds, nous estimons qu'on peut déterminer approximativement la valeur d'une huile à gaz en multipliant le nombre de centimètres cubes de gaz produit par centimètre cube d'huile par la somme des vapeurs d'hydrocarbures et d'hycarbures lourds.

Le tableau suivant rend compte des résultats obtenus, à ce point de vue, avec les cinq huiles examinées.

Huile	Nombres de centimètres cubes de gaz produit par centimètre cube d'huile	Teneur en vapeurs d'hydrocarbures + hydrocarbures lourds °/₀	Produit
Russe solaire	465,7	34,2	15,927
Bornéo	301,0	26,8	7,067
Américaine	442,6	36,2	16,022
Texas	397,4	30,2	12,001
Russe, raffinée	429,0	31,8	13,642

En se basant sur ces chiffres, on voit que l'huile russe et l'huile américaine ont à peu près la même valeur et qu'elles sont suivies par les autres huiles dans l'ordre suivant : huile russe raffinée, huile du Texas, huile de Bornéo. Il est possible qu'en opérant la gazéification à d'autres températures on obtienne des résultats quelque peu meilleurs, pour quelques-unes de ces huiles et notamment pour l'huile russe raffinée.

A ce point de vue, nous avons cru utile de nous rendre compte des propriétés d'une paraffine, d'une oléfine et d'un naphtène ayant même nombre d'atomes de carbone. Dans ce but, nous avons choisi l'hexane, l'hexylène et l'hexaméthylène.

Les constantes obtenues sont réunies dans le tableau suivant :

	Point d'ébullition °C	Densité à 18° C	Brome absorbé en 15 minutes %	Indice de réfraction à 20° C					Dispersion Hβ — Hα
				Na	Hα		Hβ		
					μ	$\frac{\mu - 1}{D}$	μ	$\frac{\mu - 1}{D}$	
Hexane	69	0,6630	—	1,3744	1,3733	0,5631	1,3800	0,5731	0,0100
Hexylène	67	0,6879 à 15,5° C	188	1,3959	1,3945	0,5735	1,4028	0,5855	1,0120
Hexaméthylène	79	0,7822	—	1,4244	1,4267	5,5455	1,4341	0,5550	0,0095

Nous savons que les points d'ébullition de paraffines et d'oléfines correspondantes ne diffèrent pas sensiblement, mais ceux des naphtalènes sont plus élevés, pour les combinaisons renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

En ce qui concerne la densité, celle de l'oléfine est un peu plus forte que celle de la paraffine, et celle du naphtène est beaucoup plus forte que dans les deux cas précédents.

L'absorption de brome était nulle, dans le cas de la paraffine, et, à ce point de vue, les naphtènes se comportent comme les paraffines.

Il est donc probable que la quantité de brome absorbé permet de renseigner sur la présence d'oléfines dans une huile.

Les indices de réfraction de ces combinaisons diffèrent considérablement, et ils décroissent dans l'ordre suivant : hexane, hexylène, hexaméthylène. Mais. en considérant, d'autre part, la dispersion pour les lignes α et β de l'hydrogène, on constate que les oléfines présentent le pouvoir de dispersion spécifique le plus considérable, tandis que les deux autres sont à peu près identiques.

Nous avons déterminé ensuite le pouvoir de dispersion spécifique et la densité de vapeur des fractions, dont les points d'ébullition sont suffisamment bas pour permettre de les réduire assez facilement en vapeurs. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Huile	Indice de réfraction à 20° C				Dispersion spécifique	Densité de vapeur	$\frac{VD}{7}$	Point d'ébullition °C
	Hα	Hβ	$\frac{\mu\alpha - 1}{d}$	$\frac{\mu\beta - 1}{d}$				
Russe :								
Fraction n° 2	1,4599	1,4692	0,5488	0,5599	0,0111	84,5	12,0	225-245
» » 3	1,4679	1,4777	0,5511	0,5627	0,0116	98,8	14,1	245-265
» » 4	1,4692	1,4789	0,5476	0,5588	0,0112	99,2	14,2	265-276
Américaine :								
Fraction n° 2	1,4419	1,4511	0,5526	0,5641	0,0115	76.4	10,9	200-250
» » 3	1,4519	1,4613	0 5508	0,5622	0,0114	93.9	13,4	250-280
» » 4	1,4580	1,4675	0,5523	0,5635	0,0112	95,5	13,6	280-300
Texas :								
Fraction n° 2	1,4637	1,4730	0,5392	0,5500	0,0108	84,5	12,0	222-249
» » 3	1,4716	1,4816	0.5394	0.5508	0,0114	86,3	12,3	249-266
» » 4	1,4775	1,4871	0,5397	0,5505	0,0108	86,7	12,4	266-276
Bornéo :								
Fraction n° 2	1,4623	1,4736	0,5557	0,5692	0,0135	67,5	9,6	175-180
» » 3	1,4724	1,4836	0,5584	0,5716	0,0132	72,9	10,4	180-187
» » 4	1,4777	1,4896	0.5567	0,5706	0,0139	75,6	10,8	187-200
» » 5	1,4849	1,4975	0,5567	0,5712	0,0145	80.6	11,5	200-225
» » 6	1,4933	1,5077	0.5599	0,5763	0,0164	80,6	11,5	225-235
» » 7	1,4989	1,5128	0,5587	0,5743	0,0156	85,0	12,1	235-245
» » 8	—	—	—	—	—	91,5	13,0	245-250
» » 9	—	—	—	—	—	95,3	13,7	250-265
» » 10	—	—	—	—	—	96,2	13,8	265-265
Russe raffinée :								
Fraction n° 2	—	—	—	—	—	69,1	9,9	149-155

Pour nous rendre compte de la composition approximative des différentes huiles, nous avons mis à profit les indications que fournissent les constantes de l'hexane, de l'hexylène et de l'hexaméthylène. A notre avis, les résultats obtenus permettent d'admettre que les principaux constituants des huiles sont les paraffines, les oléfines et les naphtènes. La proportion des homologues du benzène et de substances similaires doit être fort minime, car l'action de l'acide sulfurique concentré, à froid, sur ces huiles est très faible.

Or, nous l'avons dit déjà, le brome absorbé en 15 minutes peut être considéré comme une indication de la quantité d'oléfines en présence. Il faut rappeler encore que la quantité, en unités pour cent, de brome absorbé par une oléfine est inversement proportionnelle au poids moléculaire et, partant, à la densité de vapeur. En supposant que tous les hydrocarbures non saturés de l'huile sont de simples oléfines, on peut déterminer la quantité de ces corps que renferme une des fractions dont on connaît la densité de vapeur. Là où il n'est pas possible de déterminer la densité de vapeur, on peut évaluer approximativement les hydrocarbures non saturés au moyen du point d'ébullition.

Il est certain que les combinaisons cycliques exigent, pour se décomposer, une température beaucoup

plus élevée que celle que nous avons utilisée pour la gazéification des huiles, d'où il résulte que ces substances ne fournissent pas des quantités appréciables de gaz, dans les conditions dans lesquelles ont été faits nos essais. En se rapportant au tableau rendant compte de la gazéification des huiles, on constate qu'il y a une différence bien sensible entre la quantité d huile non gazéifiée (goudron par différence). Ce fait doit être considéré comme une indication des quantités relatives de substances non gazéifiables, ou, en d'autres termes, de naphtènes en présence. Cette conclusion est confirmée par la densité et l'indice de réfraction, qui, tous deux, sont plus élevés pour les naphtènes que pour les paraffines ou les oléfines.

Si, connaissant la teneur en oléfines, nous connaissions aussi les indices de réfraction des paraffines, des oléfines et des naphtènes à point d'ébullition plus élevé, nous pourrions évaluer les quantités de ces combinaisons. Mais ne les ayant pas déterminés jusqu'à présent, nous ne pouvons les évaluer qu'approximativement, par analogie avec les combinaisons inférieures qui ont été examinées A cet effet, nous devons nous rappeler que la densité et l'indice de réfraction croissent graduellement avec le point d'ébullition et que, tandis que les constantes des oléfines ne sont que légèrement plus élevées que celles des paraffines correspondantes, celles des naphtènes de même nombre d'atomes de carbone sont beaucoup plus élevées.

Nous avons essayé, avec quelque succès nous l'espérons, d'évaluer la composition approximative des huiles que nous avons examinées. Nous avons établi ce calcul en nous basant sur les constantes obtenues, mais, nos recherches n'étant pas encore terminées, nous nous contentons, pour le moment, d'indiquer simplement nos conclusions. Nous espérons être bientôt en mesure d'apporter des données plus complètes sur la constitution des huiles à gaz.

Voici nos conclusions actuelles.

L'huile solaire américaine renferme probablement des paraffines et des oléfines en proportions sensiblement égales ; leur teneur en combinaisons à chaîne fermée est très faible.

L'huile solaire russe consiste, en majeure partie, en paraffines avec des quantités relativement faibles d'oléfines et de naphtènes, les premières l'emportant sur les secondes.

L'huile solaire de Bornéo est presqu'entièrement composée de naphtènes et d'oléfines, la teneur en paraffines étant très faible, surtout dans les fractions supérieures. La quantité d'oléfines augmente graduellement avec le point d'ébullition.

L'huile du Texas occupe au point de vue de la teneur en naphtènes, une place intermédiaire entre l'huile de Bornéo et l'huile russe. Mais elle se distingue de l'huile de Bornéo en ce qu'elle renferme une quantité beaucoup plus considérable de paraffine, ce qui fait qu'elle s'adapte mieux à la production de gaz.

Dosage de la paraffine dans les résidus de pétrole, les huiles asphaltiques et les mélanges d'asphaltes et d'huile de paraffine

Par **M. T. Richardson.**

(*The Journal of the Society of chemical Industry*, vol. XXI, p. 690.)

La méthode de Holde [1] est exacte lorsqu'il s'agit de doser la paraffine dans les distillats provenant d'huiles de paraffines. Mais, comme l'a montré son auteur du reste elle ne peut être appliquée aux résidus, aux huiles asphaltiques et aux mélanges de résidus d'asphaltes et de paraffine, parce que ces substances renferment des combinaisons aussi insolubles dans l'alcool éthéré que la paraffine.

J'ai fréquemment l'occasion de doser la paraffine dans les résidus de pétrole ou goudron, employé comme matière agglutinante dans la fabrication de pavements en asphalte, dans les mélanges de ce goudron avec divers asphaltes, mélanges connus sous le nom de ciments à paver, et dans les résidus provenant d'huiles asphaltiques et désignés sous le nom d'asphaltes à huile Ces produits renferment parfois de petites quantités de paraffine, tels les résidus de pétrole de Beaumont.

J'ai donc essayé d'adapter la méthode de Holde à ces produits, ou plutôt de les soumettre à un traitement préliminaire de manière à pouvoir séparer, par la méthode en question, la paraffine qu'ils contiennent.

Dans ce but, 1,2 gr. ou plus de substance à examiner sont traités dans une fiole conique, par 100 c.c. de naphte à 88°. La prise d'essai dépend évidemment de la quantité de paraffine en présence et de la proportion d'huile ayant résisté au traitement préliminaire au naphte et à l'acide. Lorsqu'on a affaire à un résidu de goudron provenant de pétrole ordinaire, ou si ce résidu consiste en bitume presque pur, contenant 6-8 % de paraffine, il suffit de prélever 1 gramme de matière. Quand il s'agit d'un résidu d'huile de Beaumont, la prise d'essai sera de 10 grammes, parce que 78 % de bitume seulement que renferme ce résidu sont solubles dans le naphte, moins de 50 % en sont inattaqués par l'acide et la teneur en paraffine atteint à peine 1 % En ce qui concerne l'asphalte, le ciment de la Trinité, produit fait à l'aide d'asphalte et de résidus de Pennsylvanie, on prendra quelques grammes, parce que le résidu renferme 26 % de matières minérales et que 70 % seulement de bitume sont solubles dans le naphte à 88°.

Le traitement au naphte a pour but d'enlever la paraffine aux substances non bitumineuses et à certains hydrocarbures asphaltiques qui, insolubles dans le naphte, seraient précipités par l'alcool éthéré et souilleraient ainsi la paraffine.

On fait agir le naphte pendant 12 heures, après quoi on décante la solution sur un creuset de Gooch. On lave bien le résidu avec du naphte et on réunit ce naphte de lavage à la solution principale. Si on veut on peut peser le résidu insoluble se trouvant dans le creuset, et évaluer ainsi, par différence la proportion de bitume soluble. On verse la solution dans un entonnoir séparateur et on l'y agite avec de l'acide sulfurique à 1,84, jusqu'à ce qu'une nouvelle portion d'acide ne soit plus que faiblement colorée. Deux traitements à l'acide suffisent généralement. On lave alors plusieurs fois à l'eau, puis avec une solution diluée de carbonate de sodium et finalement, de nouveau à l'eau. La solution de bitume (qu'on peut peser si cela est désirable) est soumise à la méthode de Holde, pour éliminer la paraffine qu'elle contient.

De cette manière, tous les hydrocarbures non saturés et les hydrocarbures asphaltiques, facilement précipités, en solution éthérée, par l'alcool, sont éliminés, et on obtient la paraffine à l'état de pureté.

(1) *Mitth. aus der König. Versuchsanstalt zu Berlin*, 1896, 14, 211.

TEINTURE ET IMPRESSION

Essais pour augmenter la solidité à la lumière, des colorants pour coton.

Par **M. P. Krais.**

(*Zeitschrift f. Farben und Textilchemie.*)

Dans l'emploi de coton mercerisé comme substitut de la soie et de la laine mohaire, dans la confection des tissus pour ameublement, tentures, etc., on s'est heurté à une grande difficulté : c'est que les nuances claires et brillantes qui sont nécessaires pour cet article sont en général très peu solides à la lumière. L'auteur a pensé que la destruction du colorant sous l'influence de la lumière solaire est due soit à des actions oxydantes, soit à des phénomènes de réduction. Partant de ce principe, il a imprégné les tissus teints avec des solutions salines les plus variées et a examiné la solidité des échantillons ainsi préparés. Les conclusions assez intéressantes auxquelles il arrive sont les suivantes :

1° La résistance à la lumière d'un colorant teint sur coton non mercerisé et sur coton mercerisé est la même. Il n'y a aucune différence à ce point de vue entre deux échantillons teints à nuance égale, l'un sur le coton ordinaire, et l'autre sur coton mercerisé. Cette conclusion est en opposition formelle avec tout ce qui a été avancé jusqu'ici.

2° L'imprégnation n'a absolument aucun effet sur les colorants basiques qui sont peu solides à la lumière.

3° Pour les colorants directs, l'imprégnation avec des solutions d'hyposulfite de soude, de sulfates de cuivre, de nickel et de cobalt, *augmente* la solidité à la lumière dans de notables proportions. Tandis que les sulfates de cuivre, de nickel ou de cobalt modifient légèrement la nuance surtout quand les teintures sont très peu intenses, l'hyposulfite, ou bien le mélange en proportions moléculaires de nickel et de cobalt, qui est incolore, n'influence pas les nuances même les plus tendres.

4° Les teintures sur laine imprégnées avec les solutions dont il vient d'être question ne sont nullement améliorées.

5° Les colorants directs les plus favorables et les plus sensibles à l'action de ces solutions salines sont : les bleus diamine, les bleus benzo. les verts diamine, les violets diamine, la benzoazurine, la Rosazurine, le noir direct et l'orangé direct. Il est à remarquer que le traitement aux sels de cuivre a déjà été préconisé par les Farbenfabriken Bayer, mais il y a dans les deux procédés une différence assez notable. Ici le traitement a lieu à froid et avec des solutions à 10 %, tandis que dans le procédé Bayer, le traitement aux sels de cuivre se fait à l'ébullition et est suivi d'un lavage.

L'action de l'hyposulfite pourrait facilement s'expliquer en admettant, comme cela est probable, que l'action destructive de la lumière repose sur un processus d'oxydation, mais l'action protectrice des sulfates métalliques est plus difficile à comprendre.

L'on peut aussi, par un artifice habile, augmenter la solidité des colorants basiques éminemment sensibles tels que ceux dérivés du vert malachite, violet méthyle, bleu victoria, en imprégnant les tissus teints en ces produits, avec une solution de ferricyanure de potassium. Sous l'influence de la lumière, le violet méthyle vire au rouge sale, et le vert malachite au jaune, mais en même temps le ferricyanure donne du bleu de Prusse qui corrige en quelque sorte le virage de la matière colorante.

Le grand inconvénient de cette méthode d'imprégnation c'est que les tissus ainsi traités ne peuvent pas être soumis au lavage. Elle ne convient qu'aux tissus destinés à la décoration des tentures et des ameublements.

Emploi de l'oxycellulose dans l'impression.

Par **M. Camille Knoz.**

(*Zeitschrift für Farben und Textilchemie*, I, p. 46.)

On a obtenu des effets damassés en imprimant sur des tissus des mélanges de viscose plus ou moins colorés. Ce procédé n'a pas été d'un emploi très répandu par suite d'une certaine difficulté dans la préparation de la viscose elle-même.

L'auteur a remplacé cette viscose par une pâte d'oxycellulose que l'on prépare de la façon suivante :

On dissout 12 grammes de permanganate de potasse dans 1750 grammes d'eau, on ajoute 65 centimètres cubes de soude caustique à 7° Bé, puis 85 grammes de coton blanc. On fait bouillir jusqu'à disparition de la coloration rose du permanganate, filtre, lave à l'eau bouillante, puis reprend par la soude à 25° Bé. On obtient ainsi une pâte homogène que l'on chauffe à 50° et qu'on abandonne 24 heures. Après quoi on étend de 3 fois son volume d'eau et filtre. Le liquide filtré acidulé par HCl précipite l'oxycellulose sous forme très blanche, on essore et lave. Le rendement est très satisfaisant ;

85 grammes de coton donnent 1 litre de pâte convenant à l'impression. On imprime avec le mélange suivant :

1 litre de gomme adragante
125 centimètres cubes d'albumine
125 à 150 centimètres cubes d'oxycellulose en pâte.

et on vaporise.

Teinture de la soie artificielle au moyen de la dioxynaphtaline 2,7.

Par **M. B. Setlik.**

(*Zeitschrift f. Textil und Farbenchemie*, I, p. 121.)

La soie artificielle en général ne supporte pas très bien les traitements à chaud ; on ne doit pas dépasser 60° sans quoi la solidité pourrait s'en ressentir. Il est donc avantageux d'opérer la teinture à basse température, on peut dans ces conditions se servir de la dioxynaphtaline 2, 7. qui produit des nuances gris d'acier et des nuances mode par addition de divers sels métalliques. .

Ainsi :

La soie artificielle non mordancée donne avec 0,5 à 1 % de dioxynaphtaline .	Un gris.
La même après passage en peroxyde d'hydrogène.	Gris foncé.
Soie artificielle mordancée en sulfate de fer, avec 1/2 à 1 % de dioxynaphtaline	Beige.
Après passage en peroxyde d'hydrogène	Beige.
Soie artificielle mordancée avec parties égales de sulfates de cuivre et fer . .	Brun clair.
La même avec au lieu de 1 2 à 1 % de dioxynaphtaline, 2 à 4 %	Brun foncé.
Soie artificielle mordancée comme précédemment, teinte avec 1 % de dioxynaphtaline et 1 % de pyrogallol	Brun carmelle.

Après la teinture on savonne légèrement, lave et tord, on donne à la soie artificielle la teinte de la soie naturelle par un passage en bain acétique.

Sur la théorie de la teinture.

Par **M. Ed. Knecht.**

(*Berichte*, t. XXXV, p. 1022.)

Les expériences que l'auteur a publiées il y a quelques années et que nous avons relatées ici (1) l'ont conduit à admettre que, tout au moins en ce qui concerne la teinture des fibres animales, le phénomène n'est pas de nature purement mécanique, mais que, bien au contraire, il est d'ordre chimique.

Quelque temps après, O. N. Witt publia sa théorie de la dissolution solide du colorant dans l'intérieur de la fibre. L'expérience fondamentale sur laquelle il basait sa théorie c'est le fait que la soie teinte en fuchsine abandonne son colorant à l'alcool absolu bouillant et que par addition d'eau à cette solution alcoolique la matière colorante se reprécipite sur la fibre. En un mot, il s'établit un partage de la matière colorante entre le dissolvant liquide et le dissolvant solide qu'est la fibre. Cependant, il restait à déterminer dans quel état se trouve la matière colorante extraite de la soie par l'alcool.

Les expériences précédentes de l'auteur ont également montré que lors de la teinture avec le chlorhydrate de rosaniline ou de violet méthyle, l'acide chlorhydrique reste dans le bain et que ce n'est que la base colorante seule qui se fixe sur la fibre à l'état probablement de combinaison chimique. Il s'ensuit que la coloration de l'alcool provenant de l'extraction de la soie teinte ne peut pas être due à du chlorhydrate de rosaniline. On sait que la soie et la laine renferment des acides amidés appelés respectivement acides séricique et lanuginique, possédant la propriété caractéristique, de former avec les colorants basiques des laques colorées insolubles dans l'eau.

L'auteur ayant observé que ces laques se dissolvent aisément dans l'alcool, il a pensé que la matière colorante extraite de la fibre teinte par l'alcool bouillant pourrait bien en effet être une laque de ce genre En effet, un écheveau de soie teint avec du bleu de nuit a été séché et extrait à l'alcool jusqu'à décoloration. La solution alcoolique est concentrée à un petit volume et versée dans une solution d'hydrate de baryte ; la base du bleu de nuit est filtrée, la solution filtrée, traitée par le gaz carbonique filtrée et concentrée. La dissolution ainsi obtenue précipite avec le bleu de nuit, ou la fuchsine des laques colorées, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, propriété de l'acide séricique.

Il s'ensuit donc que ceci est un argument sérieux en faveur de la théorie chimique de la teinture qui admet la combinaison de la base colorante avec la substance de la fibre, en même temps que cette expérience réduit à néant le principal fait sur lequel repose la théorie de la dissolution solide.

---

(1) Sur les théories de la teinture. *Mon. scientifique.* 1901, 625.

Nouveautés dans le domaine de la soie artificielle.

Par **M. Ed. Thiele.**

(*Zeitschrift für Farben und Textil Industrie*, I, 73.)

L'industrie de la soie artificielle date de 1855 ; Audemars, de Lausanne, fit bréveter à cette époque un procédé de préparation de soie artificielle au moyen de nitrocellulose. Mais les progrès ont été rapides dans ce domaine depuis quelques années.

Il y a 3 ou 4 ans, la soie artificielle fut employée en assez grande quantité dans la confection de la passementerie, ce qui amena un développement considérable dans la fabrication de cette fibre. Cependant, comme on commençait à remplacer la soie naturelle par le produit artificiel dans presque toutes les fabrications, sans prendre garde à la différence de solidité respective, il s'ensuivit une avalanche de plaintes de toutes parts. Mais dès qu'on apprit à connaître un peu mieux les propriétés de la soie artificielle, pour que celle-ci pût n être plus employée au hasard, les demandes allèrent croissant. On cite des fabriques produisant journellement 300-400 kilogrammes de soie, et n'arrivant pas malgré cela à faire face à toutes les commandes. Il ne faut donc pas s'étonner de voir de nombreuses usines se monter.

Le procédé le plus ancien, celui qui consiste à partir de la nitrocellulose, n'est appliqué en Allemagne que depuis fort peu de temps, probablement par suite des risques qu'il présente. Dans le courant de l'année passée, les brevets Chardonnet ont été cédés aux « Vereinigten Kunstseidefabriken », de Frankfort, qui sont également concessionnaires des brevets Lehner, Bronnert et Pauly. Cette compagnie a entrepris la fabrication d'après le procédé Chardonnet, probablement en y introduisant la modification de Bronnert et Schlumberger, et s'efforce de supplanter les produits d'importation étrangère.

Le procédé actuellement le plus exploité est celui de Pauly, à l'oxyde de cuivre ammoniacal ; le procédé à la viscose de Cross et Bevan est également mis en œuvre mais le produit ne se trouve pas encore sur le marché. Il en est de même pour le brevet Cross-Bevan Donnersmarck ayant trait à la préparation du tétracétate de cellulose qui, quoique datant déjà de 1898, n'a pas encore eu d'application industrielle. En Angleterre, la soie artificielle ne remporte pas autant de succès qu'ailleurs, la soie *Vandura*, à base de gélatine, rendue insoluble par l'aldéhyde formique, a complètement disparu du marché. Dans les autres pays on a fondé également des usines plus ou moins importantes.

En Espagne, à Oviedo, il y a la Société espagnole pour la fabrication de soie parisienne, en Belgique il existe trois usines : l'une à Soignies, l'autre à Tubize, celle-ci notamment montée en vue d'une fabrication de 500 kilogrammes par jour (1) ; enfin la Société anonyme des produits chimiques de Droogenbosch à Ruysbrœck, près Bruxelles, est également propriétaire d'un brevet pour la fabrication de cet article.

Au début de cette industrie, le prix de la soie artificielle était de 60-80 francs, donc supérieur à celui de la meilleure soie naturelle. Ainsi d'après Süvern, le prix était de 50-55 francs en 1899-1900 et de 78 francs en 1900, mais il diminua rapidement et est tombé aujourd'hui à 20-25 francs de sorte que le prix de revient de la fabrication est devenu une question de première importance. Il est difficile de dire quel est le procédé le plus avantageux à ce point de vue, car il faut faire rentrer dans l'évaluation, non seulement le prix de la matière première, mais également le prix des dissolvants et des autres substances qui sont nécessaires. On donne comme proportion entre les prix de revient des procédés Chardonnet, Lehner, Pauly, Stearn, les nombres 30 : 18 : 16 : 4, mais ces chiffres semblent exagérés et ne correspondent pas à ceux donnés par Wyss-Naef, d'après lequel la soie Chardonmuset reviendrait à 15 francs, ni à ceux de Bardy qui compte pour la soie à la viscose le prix de 5 à 6 francs.

La matière première employée presque exclusivement est la cellulose, les autres tentatives en vue de se servir de gélatine, de fils d'araignée, de résidus de soie, etc n'ont pas été continuées.

L'auteur se range à la proposition de désigner dorénavant la soie artificielle sous le nom de *lustra-cellulose.*

1. *Lustra-cellulose préparée avec la nitrocellulose.*

Lunge et Bebié (*Zeitschrift f. angew. Chem.* 1901, p. 507) ont étudié les conditions de la préparation industrielle de la nitrocellulose ainsi que l'influence des divers réactifs sur les propriétés du produit. Ces résultats ont une égale importance au point de vue de la fabrication des explosifs, de la soie artificielle et du celluloïde.

On a augmenté la stabilité de la nitrocellulose en y ajoutant des sels des métaux lourds (acétate de plomb) en présence d'acétone.

Ceci doit avoir pour but, d'après Luck et Cross (2), de transformer en corps neutres certains composés exerçant une action décomposante.

La dénitrification de la fibre lui enlevant de sa solidité, on a essayé de supprimer la dénitrification : A. Petit (3) dissout un mélange de nitrocellulose, de caoutchouc et de chlorure de zinc dans la benzine et ne dénitre pas les fibres obtenues avec le mélange, Plaissetty (4) traite la nitrocellulose par une solu-

(1) D'après le « Textile Manufacturier », la fabrique de Besançon travaillant d'après le brevet Chardonnet produit 900 kilogrammes par jour.

(2) D. R. P 120562, 18 avril 1899

(3) Br. anglais 15343, 29 octobre 1900.

(4) Br. anglais 9087, 16 mai 1900.

tion concentrée d'un sel d'alumine, ce qui rend la fibre inexplosible, mais le produit conserve néanmoins sa solubilité dans l'éther acétique. Les fils ainsi préparés sont simplement lavés à l'ammoniaque. On a aussi proposé de remplacer les sels réducteurs que l'on employait jusqu'ici par des sels de métaux lourds en solution acide [1].

Afin de diminuer la fragilité des fils, qui est un inconvénient dans la manipulation. C. Döw [2] ne dénitrifie la nitrocellulose qu'après la confection des tissus ou des fils suffisamment résistants. Cette opération n'est naturellement pas exempte de tout danger si l'on n'a pas soin au préalable de diminuer par un traitement quelconque l'inflammabilité de la matière. Varimo [3] a montré qu'on diminue et même qu'on fait disparaître complètement l'inflammabilité et l'explosibilité de la nitrocellulose en la traitant par l'aldéhyde formique, mais qu'il suffit d'un lavage à l'eau pour que l'action de la formaldéhyde soit annulée Duquesnoys [4] obtient une fibre plus transparente et réalise une économie sur la quantité de dissolvant en employant le mélange d'acétone, d'alcool amylique et d'acide acétique. La solidité de la soie à la nitrocellulose a été déterminée par Chardonnet [5] qui a trouvé comme résistance à la rupture 21 kilogrammes par millimètre carré et pour la soie naturelle 44,8. Ces nombres ne concordent pas entièrement avec ceux trouvés par Strehleuert et Westergren [6] ; ces auteurs ont étudié la résistance d'un grand nombre de variétés de soie à l'état sec et humide ; ils ont trouvé :

	Résistance absolue en kilogrammes par millimètre carré	
	à l'état sec	à l'état humide
Soie naturelle : de Chine	53,2	46,7
française grège	50,4	40,9
» débouillie	25,5	13,6
» teinte en rouge et chargée	20,0	15,6
» » en bleu noir charge 110 %	12,1	8,0
» » en noir charge 140 %	7,9	6,3
» » en noir charge 500 %	2,2	—
Soie artificielle : Chardonnet, à la nitrocellulose	14,7	1,7
Lehner, »	17,1	4,3
Strehleuert, »	15,9	3,6
Pauly, à l'oxyde de cuivre ammoniacal	19,1	3,2
Cross et Stearn, à la viscose	11,4	3,5
» » nouvelle	21,5	—
Coton pur	11,5	18,6

2. *Lustracellulose préparée par les celluloses-acétates.*

Les premiers brevets de Cross et Bevan sur ce sujet datent des années 1890-92, et ont été cédés au comte Henckel-Donnersmark. Il reste à savoir si les produits obtenus au moyen des acétates de cellulose pourront concourir quant aux prix avec les autres soies artificielles. Les matières premières nécessaires, l'anhydride acétique, ou le chlorure d'acétyle sont des produits d'un prix relativement assez élevé A ce sujet, il est bon de citer un nouveau procédé d'obtention de l'anhydride acétique des Farbenfabriken Bayer [7], consistant à faire réagir un mélange de chlore et d'acide sulfureux sur l'acétate de soude anhydre.

Comme on l'a déjà dit, on ne trouve pas encore dans le commerce la soie à l'acétate de cellulose, ceci indiquerait que l'ancien procédé de Cross et Bevan n'est pas susceptible d'un usage pratique. Il semble que lors de la transformation de la cellulose en acétate, la molécule même de la cellulose soit en partie décomposée ; et c'est précisément l'acétate de la portion restée intacte, qui seul est intéressant, car il forme des produits amorphes brillants, possédant un aspect vitreux et d'une résistance suffisante pour former des fils ou des pellicules. Tandis que, au contraire, les produits résultant de la destruction de la molécule cellulose, sont de plus en plus cristallins et de plus en plus solubles. Lederer [8] a breveté l'acétylation de l'hydrocellulose qui s'obtient par le chauffage de la cellulose avec de l'acide sulfurique à 3 %, vers 70 % (Procédé Girard) : on acétyle en traitant cette hydrocellulose par 4 fois son poids d'anhydride acétique. Ce brevet a été cédé au comte Donnersmarck. L'acétylation de l'hydrocellulose a été également pratiquée par la fabrique Sthamer de Hambourg ; on commence par traiter la cellulose par l'acide chlorhydrique et un peu de chlorate de potassium [9] ou bien par l'acide acétique renfermant du chlore en dissolution. Le produit ainsi obtenu qui diffère de celui préparé par le procédé Girard est transformé en acétate au moyen de chlorure d'acétyle [10]. Cet acétate se distingue du tétracétate en ce qu'il est soluble dans l'alcool, tandis que ce dernier ne se dissout que dans le chloroforme, l'épichlorhydrine, le nitrobenzène. La solution alcoolique ainsi obtenue ne précipite pas par l'eau, mais le résidu laissé après l'évaporation de la solution alcoolique est lui-même insoluble dans l'eau.

(1) H Richter. — D. R. P. 125392, 1er février 1901. — (2) D. R. *Gebvauchsmuster*, n° 153671.
(3) *Berichte*, 1901 (L. Varimo) — (4) Br. anglais 8799.
(5) *Zeitch f Textilindustrie*, 1900. — (6) *Chem. Zeitg.*, 1901, p. 1100.
(7) D. R. P. 127350, 26 juin 1900. — (8) D. R. P. 118538, 19 août 1899.
(9) D. R. P. 123121 et 123122 du 2 mars 1900. — (10) Br. français 308506, 26 février 1901.

3. *Lustracellulose préparée par les solutions métalliques* (*oxyde de cuivre ammoniacal*).

C'est le procédé à l'oxyde de cuivre ammoniacal qui offre actuellement le plus d'intérêt. On comprend aisément qu'il en soit ainsi, car on évite dans ce procédé l'emploi dangereux de solutions éthérées de nitrocellulose ; on emploie comme solvant l'eau simplement, et les produits résiduels permettent une facile récupération de l'oxyde métallique et de l'ammoniaque qui rentrent de nouveau dans la fabrication. Le seul inconvénient réside dans ce fait que les solutions de cellulose dans les oxydes métalliques ammoniacaux ne se conservent pas indéfiniment, ce qui donne quelquefois lieu à des pertes que l'on n'a pas dans le procédé à la nitrocellulose

Ce procédé est appliqué sur une assez grande echelle par les Vereinigten Glanzstofffabriken d'Aix-la-Chapelle qui exploitent le brevet Pauly [1].

Ce brevet revendique la dissolution de la cellulose dans l'oxyde de cuivre ammoniacal à basse température et l'emploi de cette solution pour la fabrication des fibres. L'abaissement de température favorise la dissolution, mais l'emploi de ces solutions n'a rien de nouveau ; on en trouve l'indication dans le brevet Despeiss de 1890. Aussi Cross et Bevan [2]) disent-ils dans leur traité « Researches on cellulose » que la valeur du brevet Pauly est encore problématique Un brevet relatif à la préparation de solutions concentrées d'oxyde de cuivre appartient également à cette société [3], il consiste à faire agir l'ammoniaque et l'air sur le cuivre à basse température : on arrive ainsi à des solutions renfermant 40-50 grammes de cuivre par litre, tandis que les dissolutions préparées jusqu'ici n'en contenaient que 20 à 25 grammes. L'inconvénient de ces solutions est qu'elles ne sont stables qu au-dessous de 5°.

Un autre procédé a été breveté par Bronnert [4]. La cellulose est d'abord mercerisée avec la quantité de soude correspondant à $C^{12}H^{20}O^{10}2NaOH$, puis mélangée à la quantité de sulfate de cuivre correspondant à la soude employée. Il se forme dans ces conditions une combinaison cuivrique de la cellulose qui se dissout aisément dans l'ammoniaque.

D'après le procédé Thiele [5], la cellulose, également mercerisée au préalable, est lavée à l'eau ammoniacale et le produit versé dans une solution de sulfate de cuivre, la dissolution est immédiate. Langhans [6] a remarqué que l'ammoniaque, à la température ordinaire, dissout beaucoup plus d'oxyde de cuivre quand on met en présence soit de la cellulose, soit l'hydrate de cellulose. On arrive ainsi à obtenir des solutions bien plus concentrées en cellulose, renfermant jusqu'à 65 grammes de cellulose par litre C'est sur ce même principe que repose le brevet de Chaubet, de la Société générale pour la fabrication des matières plastiques à Paris [7] qui consiste à faire réagir de l'air chargé d'ammoniaque sur un mélange de cellulose et de cuivre de cémentation. Par ce procédé on arrive dans 24 heures à des solutions renfermant 65 kilogrammes de cellulose par litre, c'est-à-dire à la même teneur que par le procédé de Langhans ; au contraire, le brevet Pauly ne donne après 8 jours de traitement qu'une solution à 45 grammes de cellulose par litre.

La cellulose est précipitée de la solution ammoniacale, au sortir des presses produisant les filaments, par l'action d'un acide. On a trouvé que l'acide le meilleur marché est l'acide sulfurique étendu. Les Vereinigten Glanzstofffabriken emploient l'acide de concentration allant de 30 à 65 % H^2SO^4, les filaments se solidifient plus vite, et par suite se laissent manier plus aisément ; ils sont, paraît-il, aussi plus brillants quand ils ont été précipités par l'acide concentré

La cellulose se dissout aussi dans les solutions de chlorure de zinc, cette propriété a été utilisée par Bronnert [8] pour la fabrication des filaments.

4. *Lustracellulose à la viscose.*

Il ne semble pas que les espérances que l'on avait fondées sur la viscose se soient complètement réalisées. Les causes en sont sans doute l'instabilité des solutions de viscose d'une part, et l'utilisation difficile des produits sulfurés résiduels. De tous les procédés de dissolution de la cellulose c'est celui qui consiste à la transformer en xanthogénate qui est certainement le moins coûteux. Les fibres ainsi préparées possèdent, paraît-il, une solidité supérieure aux autres fibres artificielles tout en étant plus brillantes. Cependant, d'après les chiffres donnés plus haut par Strehleuerts, il ne semble pas que la solidité de la fibre humide soit plus grande que celle des autres ; ces chiffres indiquent en général une perte de solidité de 70 %. On trouve des détails sur la préparation de la viscose dans les publieations de Cross et Bevan, Bardy [9], Margosches [10].

Le crin artificiel se prépare d'après le brevet de la Kunstseidefabrik de Franckfort [11] en amenant au contact plusieurs filaments alors qu'ils sont encore à l'état suffisamment pâteux, pour qu'ils puissent se coller l'un à l'autre. Un tel assemblage de fibres est naturellement plus élastique qu'un fil unique de même section.

La teinture de la soie artificielle a été traitée par Süvern [12] ; les méthodes de teintures sont celles qu'on applique au coton ; il faut prendre certaines précautions par suite de la faible résistance de la fibre à l'état humide. La différence fonctionnelle entre la soie naturelle et la soie artificielle a été mise à profit pour l'obtention d'effets de nuance, par la maison Cassella [13]. En effet, la soie artificielle et la

---

(1) D. R. P. 98642, 1er décembre 1897 — (2) Researches on cellulose 1895-1900, p. 58 et 62.
(3) D. R. P. 115989, 11 janvier 1900 — (4) D. R. P. 109996, 2 mai 1899 — (5) Br. français 300870, 1er juin 1900.
(6) Br. américain 672946, 30 avril 1901. — (7) D. R. P. 113208, 15 juillet 1829.
(8) Researches on cellulose, p. 27.
(9) *Bull. de la Soc. d'encouragement à l'industrie nationale*, 1900, mars.
(10) *Zeitschrift f. d. Textilindustrie*. 1900-01, nº 14-24 — (11) D. R. P. 125309, 7 août 1899.
(12) *Färber Zeitung*, 1900, p. 6. — (13) Br. français 305261, 10 janvier 1901.

soie naturelle se comportent différemment vis-à-vis des matières colorantes qui teignent de préférence l'une ou l'autre fibre; il suffit donc de fabriquer un tissu mixte soie naturelle ou laine et soie artificielle et de teindre avec un colorant approprié pour avoir des effets variables.

Sur la soie artificielle.

Par M. **Johannes Batz**.

(*Oesterreich's Wollen-und-Leinen-Industrie*, 1902, p. 12.)

L'auteur a essayé l'action de divers réactifs sur la soie artificielle ; les conclusions auxquelles il arrive sont les suivantes :

1° Un échantillon de soie Chardonnet, placé pendant 1 heure dans l'eau distillée à l'ébullition, se rompt sous l'influence de la plus faible tension quand il est à l'état humide, mais séché, il reprend sa solidité primitive.

2° Si à la place d'eau distillée on prend un bain fortement acétique, les résultats sont les mêmes ; le fil après dessiccation possède le toucher de la soie. Il en est de même pour une solution de savon de Marseille, à part le craquement particulier dû à l'acide acétique qui ne se produit pas.

Pour distinguer entre la soie naturelle et la soie Chardonnet, on peut employer plusieurs méthodes : *a*) la soie artificielle se dissout dans la potasse chaude en jaune, tandis que la soie naturelle s'y dissout sans coloration ; *b*) la soie artificielle brûle rapidement sans laisser beaucoup de cendres, la soie naturelle charbonne ; *c*) la soie Chardonnet humectée d'acide sulfurique donne avec la brucine la coloration rouge et avec la diphénylamine la coloration bleue provenant de traces d'acide nitrique restant dans la fibre ; *d*) la soie naturelle se dissout dans une solution de 10 grammes de sulfate de cuivre, 5 grammes glycérine dans 100 centimètres cubes d'eau, à laquelle on ajoute suffisamment de potasse pour redissoudre le précipité qui se forme. La soie artificielle n'est pas soluble dans ce mélange.

Le procédé Chardonnet consiste à traiter la cellulose à froid par le mélange sulfo-nitrique, la nitrocellulose formée est soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, cette solution c'est le collodion. Le collodion est mis dans des appareils spéciaux percés de fines ouvertures par lesquelles on force le liquide à passer par compression, il se produit un mince filet de collodion à chaque ouverture, et celui-ci rencontre immédiatement un filet d'eau s'échappant d'une ouverture placée en regard, ce qui solidifie le filament. On réunit les fils s'échappant de 6 à 12 ouvertures en une seule fibre que l'on manipule telle quelle ou bien on en réunit encore plusieurs ensemble. La seconde opération est la dénitrification qui se fait au moyen de sulfhydrate d'ammoniaque en solution. Après cette opération, on lave à fond à l'eau, puis à l'eau légèrement nitrique et on sèche.

La soie artificielle étant de la cellulose, on doit s'attendre à ce qu'elle se comporte vis-à-vis des matières colorantes comme le fait le coton. Cependant dans le cas de la soie Chardonnet, l'influence de l'acide nitrique a légèrement modifié les propriétés de la cellulose qui alors possède une affinité bien plus considérable pour les colorants. Ainsi les colorants basiques teignent directement sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours au mordant tannin-antimoine. Quand on désire en général produire des teintures vives qui n'ont pas besoin d'être d'une grande solidité, on emploie à cet effet les colorants basiques ; la teinture s'effectue facilement en ajoutant au bain un peu d'acide acétique et en chauffant lentement.

Les colorants directs s'emploient sur bain de sel, ou de sulfate de soude en ajoutant du savon ; comme on l'a déjà dit, l'affinité pour les colorants est considérable. La fragilité de la fibre à l'état mouillé ne permet pas de teindre au bouillon.

Les colorants soufrés seront d'un emploi très restreint car les nuances qu'ils fournissent sont en général ternes, et comme on ne demande pas une solidité excessive, les colorants directs ordinaires suffiront presque toujours. Il en est de même de l'alizarine et des autres colorants pour mordants qui possèdent une fâcheuse influence sur le brillant de la soie.

Le prix de la soie Chardonnet est de 25 francs par kilogramme ; ces derniers temps il a été porté à 26,50 par suite de la demande croissante. Il n'est pas douteux que ce prix diminuera sous peu, vu le grand nombre d'usines qui se montent et les perfectionnements apportés dans les procédés de manufacture.

Procédé de mercérisation des fils à la rupture,

Par M. **A. Reichenbach**, à Dresde, Patentanmeldung 15468, classe 8.

(*Oesterreich's Wollen-u-Leinen Industrie.*)

Dans ce procédé, les fils de coton sont soumis à la mercérisation, au moyen de la soude caustique, sous une tension suffisamment forte pour en provoquer la rupture. Les fibres qui ne se seraient pas brisées pendant ce traitement sont rompues spécialement dans la suite. Les fibres ainsi brisées sont de nouveau filées comme si on avait affaire à du coton qui n'aurait jamais subi ce traitement.

Il est possible que ce coton ainsi traité serve à remplacer la ramie ou la laine mohaire dans la confection des étoffes dites Homespun actuellement à la mode.

VARIA

Chimie du whiskey

Par **M. Philip Schidrowitz.**

[*Journal of the Society of Chemical Industry*, 814 (1902)].

Peu de travaux ont été faits, jusqu'à présent, sur la chimie du whiskey. Nous ne connaissons guère que les recherches de Allen (*J. Fed. Inst. Brewing*, 1897, 3, 1), celles de Bell (*Brit. and for Spirits Comm.*, 1890-91), puis celles de Allen et Chattaway (*Analyst.*, 1891, 102) et enfin une note récente de Hewitt (*J. Soc. Chem. Ind.*, janvier 1902).

Ce manque de renseignements sur ce sujet est dû certainement aux grandes difficultés inhérentes à ces sortes de recherches ; puis à ce fait que l'augmentation de la consommation de ce spiritueux en Angleterre est de date récente.

En outre, il est hors de doute que la routine seule a empêché, dans les distilleries anglaises, l'application des nouveaux procédés ; mais je crois que si nous démontrons clairement tous les avantages des méthodes perfectionnées, le manufacturier n'hésitera pas à nous suivre dans cette voie.

La fabrication de la bière est un frappant exemple de ce que j'avance. Les changements considérables apportés pendant ces dernières années ont été faits sur le continent et spécialement dans les fabriques d'alcool. A dire vrai, les conditions de manutention des fabriques anglaises sont bien différentes ; mais à part la distillation proprement dite, il est évident que nous devrions rationaliser, pour ainsi dire, perfectionner les opérations du maltage, de la trempe et des différentes phases de la fermentation du pot-whiskey [1].

La chimie du whiskey peut se diviser en cinq parties :

1° Le maltage ; 2° la trempe ; 3° la fermentation ; 4° les différentes phases de la distillation ; 5° le vieillissement du liquide spiritueux.

Peu de recherches ont été faites sur les trois premières parties ; les deux dernières ont été mieux étudiées.

On aurait dû depuis longtemps comprendre qu'avant d'apprendre à vieillir le whiskey il était indispensable de connaître à fond les premières opérations de sa fabrication.

La distillation et le vieillissement sont sans doute de première importance, mais il y a lieu de remarquer que les opérations du maltage, de la trempe et de la fermentation, également importante, ont des points communs avec les opérations similaires de la brasserie.

Quant à nos connaissances sur la distillation et sur celle du produit achevé, nous savons parfaitement qu'elles se rapportent à la recherche de très petites quantités de corps contenus dans le whiskey et identifiés avec d'autres corps déjà connus ; c'est une difficulté et il est assez curieux de constater que, jusqu'à présent, rien n'a été fait au point de vue de l'analyse complète du whiskey. Les chiffres donnés par Bell (*loc. cit.*) se réfèrent seulement à la teneur de whiskey en alcools supérieurs, en éthers et en acides.

Il donne deux exemples de pourcentage en furfurol, mais il est manifeste que ces chiffres se rapportent à des esprits impurs. En outre, le procédé d'analyse n'est pas décrit, ce qui ôte toute valeur à son analyse.

Hewitt (*loc. cit.*) a récemment publié quelques analyses à propos de la teneur en furfurol d'un certain nombre d'échantillons des whiskeys et autres liquides spiritueux ; malheureusement les données manquent pour contrôler ces chiffres.

Nous n'avons aucun renseignement, touchant la teneur en aldéhydes. Hewitt seul, opérant avec un procédé dont les détails ne nous sont pas connus, nous a appris que les whiskeys vieux contiennent sensiblement moins d'aldéhydes que les produits récemment distillés.

Sur ce point spécial (le vieillissement), nous ne savons guère que ce que nous a appris la pratique du magasinage (en fûts vidange de sherry, en fûts neufs et en fûts de vidanges mais non de sherry) et là encore nos connaissances sont bornées.

Mon but principal en entreprenant ce travail a été d'obtenir, s'il est possible, une connaissance approfondie de la composition, classe par classe, des types commerciaux des whiskeys de pur malt et de pur grain. En outre, je me suis efforcé de jeter quelque lumière sur la distillation et le vieillissement. Cela posé, je compte faire usage plus tard de la méthode synthétique, pour résoudre le problème d'une façon plus complète.

Et d'abord, j'ai examiné et contrôlé de très près tous les procédés analytiques mis en pratique actuellement ; puis j'ai institué de nouvelles méthodes où cela m'a paru nécessaire ; et enfin, j'ai procédé à l'analyse de tous les échantillons de whiskeys que j'ai pu me procurer.

Les échantillons (pot et grain whiskeys) sur lesquels j'ai opéré ne sont ni assez nombreux, ni assez abondants comme je l'aurais voulu ; mais ce que je puis assurer, c'est qu'ils sont purs et authentiques ; quelques-uns sont vieux, d'autres de fabrication récente. Plusieurs ont été conservés en fûts ou en barils vidanges de sherry ; enfin quelques autres n'ont pas été magasinés dans le bois.

---

(1) Le mot composé pot-whiskey représente l'ensemble des opérations (surtout celle de la distillation) d'un procédé spécial employé en Angleterre pour fabriquer le whiskey.

Dans trois occasions j'ai pu obtenir des échantillons d'âges différents, et différents également par le temps de séjour en fût.

Tous ces échantillons peuvent donc être comparés bien, qu'à vrai dire, il aurait été utile d'examiner le produit à des intervalles de temps réguliers pour se faire une idée complète des changements survenus dans la composition de la liqueur spiritueuse.

Constituants du whiskey. Méthodes de détermination. — Les corps connus, jusqu'à présent, constituant le whiskey sont : l'alcool éthylique, les alcools supérieurs des acides volatils, des éthers composés, du furfurol et autres aldéhydes des matières extractives provenant du bois des fûts.

En outre, on y trouve de petites quantités de bases volatiles, des huiles éthérées, des terpènes et enfin des corps de nature phénolique.

En ce qui touche l'alcool éthylique, nous n'avons qu'une chose à faire remarquer : c'est que sa qualité et son rendement sont en rapports directs avec la nature des matières premières qui ont servi à sa préparation ; ce qui était à prévoir.

Alcools supérieurs. — J'ai examiné trois méthodes appliquées à la détermination de ces corps :

1° La méthode d'Allen-Marquardt (*Analyst.*, 1891. juin, 102 et *Ber.*, 1882, p. 1370-1661).

2° Le procédé allemand officiel Rose-Stutzer-Windisch (*Arbeiten des Kaiserl. Gesund. Amt.*, 1889 (5) 391).

3° La méthode colorimétrique mise en usage au laboratoire municipal de Paris (Frémy. *Ency. Chem.*, 1890 1891, p. 285).

Malheureusement, il m'a été impossible d'examiner les ingénieux procédés récemment publiés par Baumann (*Zeits. Unters. Nahr u. Genussm* (2), 709 et (4), 1057-1064), qui consistent à convertir les alcools supérieurs en nitrites, après séparation de l'alcool éthylique, par une méthode d'extraction calquée sur celle d'Allen-Marquardt.

Parmi toutes les méthodes examinées, je reste convaincu que la méthode d'Allen-Marquardt, avec de légères modifications, peut seule donner de sérieux résultats

Le fastidieux procédé de distillation décrit dans cette méthode peut, comme je m'en suis assuré, être remplacé par une simple distillation à la vapeur.

Ainsi modifié, le procédé revient à ceci : A 100 centimètres cubes de liquide spiritueux (200 centimètres cubes si l'on dispose de grandes quantités), on ajoute 0,15 gr. à 0,2 gr. de potasse caustique et l'on distille dans un ballon de capacité convenable muni d'un bouchon (doublé d'une feuille d'étain), à travers lequel passe, jusqu'à 3 ou 4 millimètres du fond du ballon, un tube en verre recourbé à sa partie extérieure, de manière à pouvoir être mis en communication avec un générateur à vapeur.

Lorsque les 9/10 du liquide sont distillés à feu nu. la vapeur est introduite et la flamme du brûleur à gaz est réglée de telle sorte qu'on ait 150centimètres cubes de distillat et 5 centimètres cubes de résidu dans le ballon.

Pour plus de précaution. la distillation peut être poussée à 200 centimètres cubes, bien que cela ne soit pas absolument nécessaire.

La partie distillée est lavée au tétrachlorure de carbone, celui-ci est enlevé par distillation et le résidu, comme l'indique Allen, est oxydé.

Cette portion oxydée est distillée à la vapeur, comme il est dit ci-dessus, jusqu'à ce qu'on ait obtenu 300 centimètres cubes de distillat.

La méthode officielle allemande qui semble avoir donné d'excellents résultats avec les alcools du Continent et les alcools de blé ne peut, d'après mes propres essais, être appliquée au whiskey.

Dans trois cas, avec du whiskey d'orge je n'ai obtenu que des résultats incertains dus, à mon avis, à la présence de certaines substances qui dépriment la colonne de chloroforme.

Sans attribuer trop d'importance à ce fait particulier, la valeur de ce procédé a été confirmée dans le cas du pot-whiskey qui, par distillation fractionnée, a permis de constater, après correction. la présence de 1,2 c.c. d'alcools supérieurs par litre.

En évaporant le chloroforme employé dans cet essai, on a pu constater que le résidu laissé avait une forte odeur de terpènes.

Une trace de terpinol ajoutée à 30 centimètres cubes d'alcool déprime légèrement la colonne, mais dans les mêmes conditions, l'hydrate de terpène est sans effet.

A ce propos, il est intéressant de faire remarquer que Maerker (*Handbuch der Spiritus Fabrikation*) a constaté la présence du terpène et de son hydrate dans l'huile de fusel.

La méthode calorimétrique française (Savalle, Mohler, Saglier, *loc. cit.*) basée sur la coloration des alcools supérieurs par l'acide sulfurique m'a donné de bons résultats avec l'eau-de-vie, non avec le whiskey.

La principale difficulté est due à ce fait que les nuances calorimétriques diffèrent sensiblement de celles fournies par les types.

Il est possible qu'en choisissant un autre type, on parvienne à de bons résultats ; je n'ai pas poussé mes recherches de ce côté.

La table I, que nous donnons ci-après, représente des chiffres se référant aux trois méthodes en question.

On remarquera que les whiskeys essayés sont les mêmes que ceux désignés à la table II, seulement, dans cette dernière, les chiffres se rapportant à la méthode d'Allen-Macquardt sont seuls indiqués.

Ethers composés. — Comme nous l'avons dit ci-dessus à propos des alcools supérieurs, la séparation des matières colorantes et extractives est opérée à l'aide d'un courant de vapeur d'eau.

Allen (*Analyst.*, *loc. cit*) a montré que la méthode par saponification est rendue plus exacte si l'on a le soin d'enlever les aldéhydes dans la portion sur laquelle on opère ; par exemple à l'aide du phosphate d'aniline.

TABLE I

ALCOOLS SUPÉRIEURS. RÉSULTATS EN MILLIGRAMMES D'HUILE DE FUSEL PAR 100 CENTIMÈTRES CUBES D'ALCOOL ABSOLU[1]

Numéros	Méthode		
	Allen-Marquardt	Officielle allemande	Française Savalle
1	263,3	453,6	—
2	182,0	579,6	—
3	265,9	138,6	178,5
4	94,3	1 083,6	149,5
5	160,8	252,0	181,8
6	148,3	359,1	160,0
7	76,2	néant	80,0
8	84,9	néant	traces
9	77,4	néant	—
10	67,7	252,0	—
11	199,3	208,9	112,2
12	258,0	236,5	127,2

(1) Ces chiffres divisés par 3 donnent approximativement les grains (un grain = 15,432 gr.) par gallon 4,543 litres.

Dans la plupart des cas, cette méthode ne me paraît guère praticable pour l'estimation de la teneur en aldéhydes, néanmoins, elle peut rendre service pour corriger les chiffres relatifs aux éthers composés.

A vrai dire, la différence entre les chiffres bruts et les chiffres corrigés est bien petite ; elle devrait être plutôt imputée à des erreurs d'observation (voyez table II). Ceci n'a rien de surprenant si l'on se rappelle qu'une différence de 1 centimètre cube de solution alcaline au 1/10 correspond à 0,0192 gr. de furfurol, c'est-à-dire, suivant mes essais, à la quantité moyenne contenue dans un litre de pot-whiskey.

Les aldéhydes autres que le furfurol sont attaqués par l'alcali bouillant ; mais, d'une façon générale, nous ne pouvons déduire de ces essais aucun chiffre sérieux.

J'estime que le réactif d'Hewitt (phénylhydrazine, sulfonate de sodium) donne de meilleurs résultats que le phosphate d'aniline. J'ajoute que je l'ai employé dans tous mes essais toutes les fois que j'ai été obligé de recourir à l'enlèvement des aldéhydes.

Acides. — Ainsi qu'on peut le prévoir dans les alcools récemment distillés, la quantité d'acides libres est minime et entièrement volatile.

J'ai cependant observé que tous les whiskeys conservés en fût pendant quelque temps contiennent, outre la partie acide volatile, des quantités appréciables d'acides fixes. Cette remarque a été faite aussi bien sur les whiskeys magasinés en fûts neufs qu'en fûts à sherry ; ce fait avait, jusqu'à présent, passé inaperçu

La détermination des acides volatils s'est opérée simultanément avec l'essai des éthers ; pour cela, à l'aide d'une liqueur déci-normale de potasse, on prend le titre de la portion distillée.

Quant aux acides fixes, on les titre dans le résidu dilué convenablement avec la phénolphtaléine comme indicateur.

Aldéhydes. — On ne possède pas actuellement de bonne méthode gravimétrique et colorimétrique d'analyse quantitative des aldéhydes.

Si la quantité d'aldéhydes contenue dans un alcool est forte, le procédé de Benedikt et Kitt peut être utilisé.

Mais si la teneur est faible, l'essai est impraticable.

On peut donc conclure qu'en général, les méthodes gravimétriques et volumétriques n'offrent qu'un intérêt qualitatif.

A ce point de vue, on peut citer les méthodes de Windsch (*Zeits. Spiritus. Md.*, 1886 (2) 9, 519 et *id.*, 1887, 1088), de Penzoldt et Fischer (*Ber.*, 1883, (16) 657), de Liebig et de Tollens (*Annalen*, 1835, (14) 158 et *Ber.*, (14) 1950 ; *id.* (15), 1635 et 1828).

A mon avis, le seul procédé pratique qualitatif est celui de Schiff-Gayon-Mohler (*Comptes rendus*, 1867 ; 64, 482 ; 1887, 105, 1182 et *Encyclop. de Frémy*, 1890-91 278), qui repose sur la recoloration d'une solution de rosaniline préalablement décolorée par l'acide sulfureux.

Malgré les critiques formulées par Schmidt et Muller etc. (*Ber.*, 1881, 14, 1848 et *Zeits. angew. Chem.*, 1890, 1634), à propos des procédés colorimétriques d'estimation des aldéhydes, j'ai trouvé que cette méthode, modifiée heureusement par Saglier (*Enc. Frémy*), donnait de bons résultats comparatifs.

Schmidt et Muller ont avancé que l'alcool éthylique donnait une réaction avec la rosaniline décolorée ; ce n'est pas exact [1].

D'autre part, j'ai observé que l'alcool absolu des marchands de produits chimiques (vendu comme pur) contient des quantités considérables d'aldéhyde que l'on peut enlever par le réactif d'Hewitt et une redistillation, en ayant soin de rejeter les premières portions.

Avec un alcool ainsi purifié, le réactif Gayon-Saglier-Mohler ne donne pas de coloration ou à peine une très légère teinte (v. Allen (*loc. cit.*) et Paul, *Zeits. Anal. Chem.* (35), 648).

(1) C'est vrai, seulement si l'on opère avec le réactif de Gayon non modifié par Saglier.

Hewitt a critiqué cette méthode en se basant sur ce fait, que les aldéhydes ne se comportent pas tous de même avec le réactif en question, au moins quand on opère sur le whiskey et l'eau-de-vie.

Cette critique est sans fondement. En effet, Girard et Rocques ont publié des chiffres se rapportant à l'aldéhyde éthylique (en solution et pour servir de type) à l'acétal, aux aldéhydes propionique, butyrique, valérique et œnanthylique. Ces chimistes ont trouvé qu'en posant la réaction de l'aldéhyde acétique égale à 10, ces différents aldéhydes donnent des nombres variant entre 7,5 et 8,5.

La paraldéhyde, l'acétone et le furfurol donnent seulement une légère coloration rose équivalente à zéro au point de vue pratique.

Ceci posé, comme il nous est possible de doser séparément le furfurol et que d'autre part il n'y a aucune raison d'admettre la présence de la paraldéhyde dans le whiskey, on voit que l'estimation qualitative des aldéhydes peut se faire assez exactement.

Cependant, le dosage des aldéhydes dans le whiskey par le procédé tel qu'il vient d'être décrit, est fort difficile, sinon impossible, par ce fait que la liqueur distillée, additionnée de réactif, donne une opalescence qui rend illisible l'estimation colorimétrique. Mais j'ai observé que lorsque le réactif était ajouté à l'échantillon incolore avant distillation, le liquide restait parfaitement net sans traces d'opalescence.

Ce grave inconvénient m'a suggéré l'idée de modifier la méthode d'analyse de telle sorte, que l'addition du réactif pût se faire au whiskey avant la distillation.

Pour atteindre ce but, j'ai essayé de décolorer complètement les whiskeys (colorés par séjour dans les fûts) à l'aide du noir animal. Il y a, en effet, décoloration complète, mais le noir modifie profondément la teneur des aldéhydes.

Dans ces essais, on établissait la comparaison entre des whiskeys non colorés et des solutions types, dont le pourcentage en aldéhyde acétique était connu.

D'autre part, on prouvait l'inexactitude des assertions de Carles et autres expérimentateurs qui prétendaient que les liquides spiritueux, colorés par le séjour dans le bois, pouvaient être décolorés complètement par l'albumine ou l'acétate de plomb

Ils perdent certainement plus de couleur que les liquides colorés artificiellement, mais la décoloration est loin d'être absolue ; on pourrait même dire que la différence de décoloration entre les deux liqueurs en question est insignifiante (1).

Puisqu'il est impossible d'obtenir une décoloration complète, il me semble que la seule voie à suivre, dans ce cas, c'est d'instituer un procédé de décoloration partielle qu'on pourrait comparer à une solution type sur la même teinte jaune, ou plutôt jaune brun, telle qu'on peut l'obtenir avec les matières mises en œuvre.

Finalement j'ai choisi l'acétate basique de plomb comme décolorant ; l'excès de plomb étant précipité par une solution saturée de sulfate de potassium. J'ai vérifié que ni l'acétate plombique ni le sulfate de potassium n'exercent d'influence sur la couleur produite par le réactif à la rosaniline.

Parmi toutes les expériences que j'ai faites j'en citerai une.

On prend trois quantités égales *a-b-c* (10 centimètres cubes) de whiskey non coloré. Dans *a* on ajoute 0,2 cc. d'une solution d'acétate de plomb, puis 1 centimètre cube d'une solution de sulfate de potassium. On filtre de suite. Dans *b*, même mode opératoire, mais avant d'ajouter le sulfate de potassium on laisse en contact une nuit, puis on filtre. Dans *c* on ajoute 1,1 cc. d'eau distillée (le 1/10 de centimètre cube est pris en plus pour compenser le volume occupé par le sulfate de plomb dans *a* et *b*).

On prélève alors sur *a*, *b*, *c*, 5 centimètres cubes que l'on dilue séparément avec 10 centimètres cubes d'un alcool à 50 %, et 4 centimètres cubes de rosaniline décolorée. La recoloration est identique dans les trois cas

Coloration de la solution type. — Dans le cas présent, le caramel ne peut convenir parce que la rosaniline décolorée exerce une action marquée sur ce colorant (2) J'ai alors essayé la teinture de noix de galle et la matière colorante extraite du bois dont sont construits les fûts.

Cette matière est extraite par digestion des copeaux de ce bois dans l'eau distillée au bain-marie, la solution est évaporée à sec et le résidu repris par l'alcool à 50 %.

Ces deux colorants furent trouvés bons pour le but que je me proposais.

Voici, par exemple le résultat d'un essai.

On prend 3 parties égales, *a*, *b*, *c*, d'un whiskey coloré

b est coloré avec la noix de galle jusqu'à une nuance donnée.

c est coloré avec la couleur extraite du bois comme il est dit ci-dessus.

b et *c* sont traités au plomb, comme je viens de le décrire, et *a*, *b*, *c* sont additionnés avec une quantité égale de réactif.

On obtient la même coloration avec les trois portions

J'ai prouvé que la couleur jaune n'exerce aucune action sur le réactif ; il est donc indifférent d'ajouter cette couleur avant ou après l'addition du réactif.

Enfin j'ai observé fréquemment qu'en comparant directement deux whiskeys différents, les résultats étaient identiques avec ceux que l'on pouvait obtenir en comparant séparément chacun d'eux avec le type coloré.

---

(1) Le procédé de Amthor (*Zeits. Analy. Chem.*, 1885 (4) 30) pour la recherche du caramel n'est pas applicable aux alcools. J'ai observé que des alcools ne contenant pas de caramel, donnent un précipité avec la paraldéhyde, comme l'annonce Amthor ; tandis qu'un esprit coloré, par moi avec du caramel ne donne aucune réaction.

(2) Ne serait-ce point là le principe d'une méthode à instituer pour la recherche du caramel ?

Furfurol — On connait plusieurs bonnes méthodes gravimétriques ou volumétriques de titrage du furfurol, mais on sait maintenant qu'elles ne sont pas applicables aux spiritueux.

La première méthode colorimétrique pour le dosage quantitatif de ce corps par un sel d'aniline est due à Chalmot (*Amer. Chemist. J.* (15) 25), mais elle a reçu, de la part de Girard-Roques et Mohler (Fremy, *loc. cit.*), des perfectionnements très importants.

Hewitt a décrit récemment une méthode qui, d'après mes propres essais, ne présente aucun avantage marqué sur les autres procédés, et entre autres sur celui de Girard.

Précisément, en parlant de la méthode d'Hewitt, je ne puis comprendre comment la substitution de l'alcool méthylique à l'alcool éthylique peut être un perfectionnement. Il est cependant possible qu'Hewitt se soit servi d'un alcool méthylique, purifié d'une manière spéciale.

Tous les chimistes, Saglier, Hewitt, etc., recommandent de faire le titrage avec le spiritueux distillé lorsqu'il est coloré. Mais il ne faut pas perdre de vue que si la distillation présente des inconvénients pour la recherche et le dosage des aldéhydes ; à plus forte raison est-ce le cas pour le furfurol.

Et d'abord on doit remarquer que la distillation (Windisch, *Journ. Soc. of Chem. Ind.*, 1898, 593) donne lieu à la formation de quantités appréciables de furfurol, et que d'autre part cette même distillation ne supprime pas la difficulté relative à la couleur, attendu qu'avec tous les vieux whiskeys, distillés ou non, que j'ai examinés, il y a production d'une couleur jaune lorsqu'on les traite par le réactif rosaniline. Cette couleur est tout à fait différente de la couleur violette produite par le furfurol. Il s'ensuit qu'il est impossible d'obtenir des résultats sur lesquels on puisse compter si l'on ne fait pas subir des modifications au procédé.

Pour tourner la difficulté, j'ai proposé : 1° de substituer au réactif ordinaire une solution d'acétate d'aniline contenant un grand excès d'aniline (5 centimètres cubes aniline + 10 centimètres cubes acide acétique glacial).

Dans ces conditions, la couleur jaune ne se produit pas, ou du moins si légèrement qu'elle n'influe pas sur les résultats. Malheureusement ce mode opératoire réduit de moitié la sensibilité du procédé.

Si l'on compare les résultats obtenus avec le nouveau réactif et l'ancien, on trouve le rapport 25 à 57 pour les liqueurs de contrôle, et 28 à 56 pour les whiskeys.

2° La seconde méthode, proposée pour écarter définitivement l'obstacle dû à la coloration jaune, consiste à colorer les liqueurs types comme il a été dit ci-dessus pour les aldéhydes (extrait de bois).

On opère comme il suit :

Le whiskey est d'abord décoloré complètement par l'acétate de plomb, puis additionné du réactif et comparé avec la liqueur type.

Comme avec les aldéhydes, cette manière de procéder n'influe pas sur le sens de la réaction (1).

J'ajoute que les liqueurs types contenant une quantité de furfurol égale à celle que l'on rencontre dans les liquides spiritueux restent colorées (même après 20 minutes) d'une manière identique à celle fournie par les échantillons. Ceci démontre que la coloration jaune, tout d'abord produite, est en quantité constante.

Une conformation du fait, c'est que les types, colorés à l'extrait de bois et dilués convenablement, donnent toujours la même couleur, ce qui ne pourrait avoir lieu si le réactif avait une influence quelconque sur la couleur jaune.

A propos de la coloration jaune, j'ajouterai plus bas quelques réflexions intéressantes.

Les résultats obtenus par ce procédé sont identiques à ceux donnés par la méthode à l'acétate d'aniline basique.

Composition des whiskeys. — Effets de la vieillesse. — Les chiffres publiés au sujet de la composition des whiskeys (pot-whiskey, grain-whiskey) se rapportent tous à la teneur des alcools supérieurs, aux acides et aux éthers composés. Rien n'a été dit sur les whiskeys vieillis en fût ; ou du moins lorsqu'il a été, exceptionnellement, question de vieillissement, on n'a pas spécifié : 1° si les échantillons étudiés provenaient d'une même distillerie ; 2° si, pour le cas où ils auraient été de provenance identique, ils avaient été fabriqués par le même procédé.

Dans la table II, les whiskeys 1-3, 4-6 et 11-12 représentent des produits obtenus à la même époque, dans la même distillerie et par un procédé identique.

Donc, sans être d'une exactitude absolue, les chiffres insérés dans cette table sont comparables entre eux.

Non plus les pourcentages en alcools supérieurs ne doivent être considérés comme très rigoureux ; ils n'en confirment pas moins pourtant la notion que l'on avait déjà, à savoir : que l'amélioration produite par le vieillissement est due à la disparition de ces corps (Bell., *loc. cit.*).

Une remarque à faire. L'influence du vieillissement dans les fûts à sherry, ne semble pas très marquée dans le sens auquel il vient d'être fait allusion.

Je l'explique en faisant deux suppositions : 1° les whiskeys conservés dans ces récipients étaient plus riches en alcools supérieurs que ceux magasinés en fûts ordinaires. 2° Le bois des fûts à sherry était encore imprégné des produits les moins volatils contenus dans le vin de sherry.

Les poids moléculaires de ces alcools supérieurs, ou plutôt des acides correspondants, ont été déterminés, dans quelques cas, par la méthode d'Allen (*Analyst*, *loc cit.*), en vue plutôt de contrôler l'exactitude de la méthode que d'identifier la nature de ces alcools

Dans la plupart des cas, les chiffres se rapportent, à peu de chose près, à ceux calculés pour l'acide valérique ; mais le n° 7 se rapporterait plutôt à l'acide caproique, et le n° 10 à l'acide propionique. Or,

(1) Pour abréger, les expériences de contrôle (qui prouvent qu'il n'y a pas, en effet, de réaction) n'ont pas été relatées ici.

comme ce dernier numéro correspond à un liquide spiritueux parfaitement purifié, le fait m'a paru assez remarquable pour être noté.

J'ai constaté que le vieillissement augmentait la teneur des aldéhydes, à l'exception toutefois du furfurol

Lusson (*Mon. Sc.*, 1896, 785-786) a constaté le même fait dans les eaux-de-vies.

Il est hors de doute que l'augmentation du pourcentage des aldéhydes ne soit le résultat d'un phénomène d'oxydation. Il a d'ailleurs été démontré directement que l'alcool, dilué à 50 $^0/_0$, en s'oxydant fournit des aldéhydes. Voici un exemple.

On fait deux parts égales d'un alcool parfaitement purifié et marquant 98° 1/2. L'une des portions est diluée à 50 $^0/_0$ l'autre est laissée à son degré élevé Ces deux échantillons sont versés dans des flacons où l'air a libre accès. Au bout d'un mois l'alcool à 50 $^0/_0$ a donné, d'une façon très nette, la réaction des aldéhydes, tandis que l'alcool à haut degré en contenait à peine des traces.

A ce sujet on a fait remarquer, avec raison, que le magasinage dans des fûts hâte l'oxydation du whiskey, surtout lorsqu'ils sont en partie vides. Dans ce cas, le liquide tapisse la paroi intérieure du récipient d'une très mince couche qui s'oxyde rapidement.

La quantité de furfurol semble décroître avec l'âge. Bell pense que ce corps, en se polymérisant, donne la couleur jaune avec les réactifs, et à laquelle il est fait allusion plus haut.

A mon avis, cette explication est inexacte, et cela pour les raisons suivantes : 1° Cette réaction a lieu même avec du vieux whiskey qui ne contient pas de furfurol, et également, mais à un degré moindre, avec du whiskey récemment distillé et du pot-whiskey ; 2° ainsi que je l'ai dit, la couleur jaune est un facteur constant et ne doit donc pas, comme Bell le pense, se convertir purement et simplement en couleur violette par la rosaniline décolorée.

Cette couleur violette se développe lentement, mais non aux dépens de la couleur jaune.

Il m'a été impossible de déterminer la nature chimique des corps qui engendrent la couleur jaune, mais j'ai lieu de croire qu'ils sont à fonction aldéhydique, comme le montre l'expérience suivante :

Dans deux portions égales de whiskey, l'une non distillée, l'autre distillée, on verse une certaine quantité du réactif d'Hewitt ; la première ne donne lieu à aucune réaction, tandis que l'autre fournit, au contraire, une coloration jaune très nette

En même temps que le pourcentage des aldéhydes augmente avec le temps, ces derniers subissent certainement une modification chimique encore inconnue.

L'observation suivante semblerait confirmer ce point de vue ; les vieux whiskeys donnent, avec le réactif d'Istrati (acétate) (*Analyst*, 1898, p. 230), une réaction plus accentuée qu'avec des échantillons récemment distillés.

TABLE II (1)

RÉSULTATS DONNÉS EN MILLIGRAMMES PAR 100 CENTIMÈTRES CUBES D'ALCOOL ABSOLU.
L'ALCOOL EST EXPRIMÉ EN VOLUME $^0/_0$.

Numéros des échantillons	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nature des matières	malt	malt	malt	malt	malt	malt	grain	grain	grain	grain	malt	malt
Nature du récipient en bois .	néant	neuf	sherry	néant	sherry	neuf	neuf	néant	sherry	néant	néant	neuf
Age (par années).	nouveau	4	4	nouveau	4	5	3	nouveau	5	nouveau	nouveau	4
Alcool $^0/_0$ . . .	62,66	60,41	60,55	63,52	60,48	59.74	60,34	52,39	59,14	70,60	62,22	60,45
Alcools supér. (2).	263.3	182,0	265,9	94,3	160.8	148,3	76,2	84,9	77.4	67,7	199.4 (3)	258 0 (3)
Acides (total) . .	14.3	49,6	65,9	9,4	72,6	25,1	3,3	0	18,6	0	25,4	31,1
Ac. volatils (comme ac. acétique)	14,3	28,1	31,3	9,4	61,1	20,1	3,3	0	13,5	0	—	—
Ac fixes (comme acide tartrique	0	21,5	34,6	0	11,5	5,0	traces	0	5,1	0	—	—
Ethers composés réels com. éther acétique) . . .	73,4	112,5	85,9	75,6	110.8	100,4	76,2	60,9	77.7	35,4	61,9	69,4
Ethers composés apparents . .	90,0	112,7	96,0	82,3	110,0	109,4	69,4	56.2	72,4	47,6	—	—
Mat. extractives .	16,3	316,1	264,2	10,0	122,0	22,4	124,6	17,3	164,7	7,0	27,0	29,1
Poids moléculaire des acides correspondants aux alc supérieurs .	—	—	105,1	—	106,0	103,9	114.5	106,7	108.1	74,4	—	—
Furfurol	3,4	1,8	3,0	3,5	2,8	3,7	Jaune fort	Jaune fort	Jaune tr. fort	Pas de couleur	6,2	4,3
Aldéhydes (total, excepté le furfurol)	3,0	13,2	29,6	19,8	35,2	21,3	5,9	12,8	9,1	3,7	11,4	13,5

(1) Les chiffres de cette table divisés par 3 donnent approximativement les grains (1 grain = 15,432 gr), par gallon (4,543 l.).

(2) D'après la méthode d'Allen Marquardt.

(3) D'après la méthode directe.

La quantité d'acides augmente avec l'âge, et dans ce cas également le fût à sherry semble jouer un rôle assez important. La présence d'acides non volatils (ac. tartrique, succinique) dans tous les vieux whiskeys peut être attribuée, d'une part, à la dissolution des matières extractives du bois, et d'autre part à la condensation (?)

En résumé, en jetant un coup d'œil sur la table, on peut se convaincre que les éthers composés augmentent avec le temps ; je ne suis donc pas d'accord avec Bell.

Au sujet des matières extractives, il est intéressant de noter qu'un haut pourcentage de ces corps ne correspond pas nécessairement avec le temps de séjour du liquide dans le fût à sherry.

Discussion

Le président. — Dit que ce mémoire contient une quantité de renseignements techniques très intéressants, mais qu'il devient très difficile de les discuter avant l'impression dans le journal de la Société.

Il n'en apprécie pas moins, dès maintenant, la somme considérable de travail que représente l'ensemble de ces recherches.

Quelques membres auraient cependant à présenter quelques observations.

M. Grant Hooper — Est absolument du même avis que le président. Il ajoute, en outre, qu'il lui semble très difficile d'exprimer une opinion sur les résultats annoncés, attendu que les whiskeys sur lesquels on a opéré, bien qu'ils soient d'âges différents et fabriqués dans la même distillerie, ne sont pas nécessairement identiques.

Pour obtenir des notions utiles, il lui paraît absolument nécessaire d'expérimenter sur un même échantillon, mais titré et dosé à époques différentes.

A la lecture de la table II on pourra faire une remarque qui confirme entièrement ce que je veux dire Ainsi, par exemple, on trouve que des whiskeys jeunes contiennent plus d'alcools que des whiskeys vieux.

On a fait observer, dans un mémoire publié récemment sur le même sujet, que le vieillissement des whiskeys n'abaissait pas fatalement la teneur en alcools supérieurs. C'est évident, mais il faut ajouter que le même vieillissement ne doit pas l'augmenter.

Il est donc certain que, dans ces cas, on a eu affaire à des whiskeys qui présentaient une composition initiale très différente, par conséquent, dans ces conditions, il devient impossible de tirer des conclusions exactes sur les modifications apportées aux whiskeys par le vieillissement.

Même observation sur les changements survenus dans la décomposition du liquide par le magasinage en fût.

D'une part. le bois des fûts à sherry n'est pas toujours de même nature. D'autre part, un fût à sherry peut très bien avoir contenu des vins très corsés qui ont dû laisser dans le bois plus d'extrait que le véritable sherry, et surtout que le sherry léger. Enfin il faut ajouter que la composition des sherrys est variable.

Nous n'en sommes pas moins reconnaissant à l'auteur de ce mémoire très important. Qu'il nous soit permis d'exprimer un vœu : c'est que d'autres travaux soient poursuivis dans la même voie.

Il y aurait avantage pour les manufacturiers qui opèrent sur de grandes quantités de matières — seul moyen de fabriquer de bons produits — à porter leur attention sur les perfectionnements à apporter à leur industrie. Ils rendront service à eux mêmes et à la science.

Dr Hewitt. — Désire adresser ses sincères remerciements à l'auteur pour la masse énorme de faits qu'il vient de faire connaître. Il remarque que chaque série montre une teneur constante en alcools supérieurs ; il en conclut que chacune d'elles représente les produits d'une même distillerie ; les échantillons sont donc comparables entre eux.

Nous ne devons pas oublier que la composition des liquides spiritueux éprouve, par le temps, un changement continu. Et la question de savoir si la teneur en alcools supérieurs diminue réellement ne sera résolue d'une façon certaine que lorsque les expériences partiront du jour ou la fabrication est achevée, et non quelque temps après.

On les conservera dans des récipients de différentes natures, et on fera l'analyse à des intervalles de temps réguliers.

On acquerra alors des notions exactes sur la variation de l'acidité, sur celle des alcools supérieurs, etc.

Il serait intéressant de savoir ce que, dans ces conditions, devient le pourcentage des acides fixes pour le cas spécial où les whiskeys sont conservés en fût

Le Dr Schidrowitz. — Dit qu'il n'est pas d'avis de distiller le whiskey avant de procéder au dosage du furfurol par la méthode colorimétrique. Si l'on pouvait éviter, en effet, cette opération préliminaire, nul doute que l'on obtienne des résultats plus exacts.

L'auteur nous annonce qu'il précipite la matière colorante par l'acétate de plomb ; il est donc à présumer qu'il s'est assuré que le plomb n'exerce aucune action sur les aldéhydes. Il exprime également sa surprise de ce que le Dr Hewitt ait recommandé l'usage de l'alcool méthylique. Il veut sans doute dire que l'emploi de cet alcool, ordinairement souillé de matières huileuses et résineuses, aurait amené, par la dilution, un trouble laiteux.

Il est à remarquer cependant qu'aucun trouble ne se produit lorsqu'on dénature l'alcool par l'esprit de bois qui se trouve ainsi exonéré de 18 schillings de droits par gallon — ce qui est à considérer lorsqu'on a beaucoup d'essais à faire. — A propos de la couleur jaune produite par l'acétate d'aniline avec certaines liqueurs spiritueuses, il pense qu'elle est due à la présence de corps à fonction aldéhydique.

Le Cape-smoke (1), sur lequel on a débité tant de vilaines choses, contient peu de furfurol et d'autres

(1) Spiritueux aromatisé avec des corps hétéroclites.

aldéhydes que l'on peut enlever par des réactifs appropriés. Dans ce cas ce spiritueux donne un distillat exempt d'aldéhyde, alors que le même liquide, non traité mais distillé, fournit une forte coloration indicatrice de la présence des aldéhydes.

On peut donc en conclure que, dans ces conditions, les chiffres trouvés pour le furfurol doivent être entachés d'erreur ; ce que l'auteur a, du reste, reconnu.

Il n'y a rien d'étonnant que M. Schidrowitz ait trouvé peu convenable l'emploi du noir animal ; on sait, en effet, que l'alcool ordinaire en passant sur du charbon se charge d'aldehydes en quantité assez notable.

L'erreur qui résulterait de cette pratique ne serait nullement compensée par les avantages que pourrait présenter ce mode de décoloration.

Chaleur spécifique des eaux-mères de glycérine et de la glycérine brute

Par **M. Augustus H. Gill. Ph. D.** et **S. B. Miller.**

(*Journal of the Society of chemical Industry*, 833) (1902).

Le but de ce travail est d'établir des données relatives à la surface de chauffe d'un évaporateur-récupérateur de la glycérine contenue dans les lessives de rebut (savonnerie).

Peu de détails ont été publiés sur ce sujet. Les tables de Landolt et Bornstein, basées très probablement sur la glycérine pure, nous donnent quelques chiffres ainsi que la relation qui peut exister entre les points d'ébullition et la teneur en glycérine et en sel (v. table I)

De même ils nous ont fourni, dans la table II, des chiffres se rapportant à un essai de 16 heures exécuté à Philadelphie, avec un évaporateur à double effet. On peut y noter les températures régnantes pendant le cours de l'expérience et dans les différentes parties de l'appareil.

Dans cet essai, les lessives passaient du premier évaporateur dans le second ; et la hauteur du liquide dans chacun d'eux était maintenue uniforme pendant les 16 heures.

L'expérience était terminée lorsque toute la lessive mise en œuvre était passée dans le second évaporateur, à l'état de glycérine brute.

Les lessives sont purifiées par l'addition d'acide sulfurique et de sulfate de fer jusqu'à entière neutralisation de l'hydrate et du carbonate de sodium. Le précipité, au fur et à mesure de sa formation, est séparé par le filtre-presse.

Après examen il a été décidé que la chaleur spécifique serait déterminée pour des limites de températures correspondant à celles constatées dans l'appareil pendant le cours de l'expérience. Voici donc la méthode adoptée :

La lessive ou la glycérine brute est versée dans un flacon de platine. Le tout est élevé à la température de 100°, puis transporté dans un calorimètre. On note l'élévation de température et l'on calcule la chaleur spécifique ainsi obtenue entre 25° et 100°. Ces deux limites subissent quelques variations ainsi qu'on pourra le constater à l'inspection de la table IV

Le flacon en platine est chauffé dans un petit appareil cylindrique muni d'une double chemise recouverte d'amiante. La double enveloppe contient du xylène et est mise en communication avec un réfrigérant à reflux.

L'appareil chauffeur est muni de tubulures pourvues de bouchons au travers desquels passent les thermomètres. L'un donne la température de la double enveloppe, l'autre celle du liquide contenu dans le flacon.

Le réservoir de ce dernier thermomètre plonge au milieu du liquide par l'intermédiaire d'un tube en platine soudé à la tubulure du couvercle

Lorsque la température requise est atteinte, les bouchons des thermomètres sont enlevés et le flacon de platine est porté vivement, à l'aide d'une cordelette, dans le calorimètre.

Le calorimètre en laiton est entouré d'une double enveloppe en étain isolée du récipient par des bouchons en liège.

La surface interne de la chemise est polie afin de diminuer la radiation.

L'agitation se fait à la main. La température est prise chaque trente secondes.

Les températures observées doivent subir une correction due aux pertes par refroidissement.

Le calorimètre est posé sur une plaquette de bois et le côté faisant face à l'appareil chauffeur est doublé d'amiante.

Le temps employé au transport de la bouteille de l'étuve au calorimètre est estimé à 5 secondes.

Les chiffres obtenus par ce mode opératoire sont satisfaisants ; cependant, au cours des expériences, on a noté des défectuosités auxquelles on pourrait remédier ; les observations gagneraient ainsi en exactitude :

1° Un courant électrique permettrait d'obtenir plus de précision dans l'obtention de la température ;

2° Le flacon de platine et, par conséquent, la matière à chauffer devront être maintenus, dans l'étuve, un temps suffisamment long pour qu'ils atteignent exactement la même température ;

3° Des dispositions devront être prises de telle sorte que le transport du flacon au calorimètre se fasse avec plus de rapidité ;

4° Le calorimètre sera muni d'un agitateur mécanique.

Les lessives riches en glycérine et la glycérine brute étant de mauvais conducteurs de la chaleur, la correction de refroidissement devient difficile à appliquer ; aussi l'agitation devra-t-elle être continue pendant toute la durée du chauffage.

Les six échantillons suivants ont servi aux expériences :

A. Lessive passée au filtre presse prête à être évaporée.
B. Lessive provenant du réservoir à lessive, filtrée et en partie évaporée.
C. Lessive sortant du premier évaporateur.
D. Lessive sortant du second évaporateur.
E. Glycérine demi brute.
F. Glycérine brute.

On doit observer que ces divers échantillons ne représentent pas la même lessive dans ses différentes phases de traitement ; mais bien des échantillons divers prélevés à chaque période pendant la marche régulière de l'appareil.

Les teneurs de ces lessives en sel, en sulfate et en glycérine ont été déterminées de manière à bien établir les variations de la chaleur spécifique dues à la présence de ces corps.

On sait que le chlorure de sodium provient de la salure des lessives lors de la cuisson du savon et que le sulfate a pris naissance par l'addition d'acide sulfurique pendant le traitement dont on a parlé plus haut.

Ces déterminations ont été faites sur les six échantillons précités (v. table III).

On pourra voir que l'abaissement de la chaleur spécifique est en rapport direct avec l'augmentation de la teneur en glycérine.

Il y a peu de sulfate ; il atteint son maximum en C.

Dans l'échantillon E, la quantité est extrêmement petite et bien qu'aucune détermination n'ait été faite, il est très probablement absent en F

La présence du chlorure de sodium est constatée dans tous les échantillons ; le maximum est en D.

La densité a été déterminée à 15° 1/2 à la balance de Westphal.

Les méthodes d'analyses sont les suivantes : Pour la glycérine on a employé le procédé au bichromate. La glycérine est oxydée par l'acide chromique et l'excès est titré par une solution de sulfate double de fer et d'ammonium. Voici comment on procède :

On pèse 1,5 gr. à 2 grammes de l'échantillon dans un petit flacon jaugé de 25 centimètres cubes, puis on ajoute 1,5 gr. environ de sulfate d'argent. On verse une quantité d'eau suffisante pour égaler à 25 centimètres cubes, plus 6 gouttes pour compenser le volume occupé par le chlorure d'argent.

On agite 5 minutes jusqu'à clarification et l'on filtre dans deux gobelets ; moitié dans chacun.

La première moitié est destinée à rincer la pipette. Sur la seconde moitié on prélève 5 centimètres cubes que l'on verse dans un gobelet de 250 centimètres cubes. On ajoute de 7 à 10 centimètres cubes de bichromate et lentement 15 centimètres cubes d'acide sulfurique (D = 1,84). On chauffe une demi-heure au bain-marie, on dilue à 200 centimètres cubes et on titre.

Modifications à apporter. — Pour la glycérine brute ou demi brute on prendra 1 gramme et on diluera à 600 centimètres cubes. Si après le traitement au sulfate d'argent le liquide filtré n'est pas clair, l'essai sera recommencé.

Titrages. — Pour titrer la solution de sulfate double de fer et d'ammonium, on verse 7 à 10 centimètres cubes de bichromate dans un gobelet de 250 centimètres cubes, on ajoute 15 centimètres cubes d'acide sulfurique (D = 1,84) ; on chauffe une demi-heure au bain-marie ; puis on dilue et l'on titre.

Pour titrer le bichromate en présence de la glycérine, on pèse 0,05 gr. dans un gobelet de 250 centimètres cubes, on ajoute 15 à 16 centimètres cubes de bichromate, puis lentement 15 centimètres cubes d'acide sulfurique à D = 1,84. On chauffe une demi-heure, puis on titre l'excès de bichromate.

Précautions à observer. — Pour obtenir de bons résultats dans le titrage, on doit employer un grand excès de bichromate

Titre des solutions.— Solution de bichromate : bichromate ($Cr^2O^7K^2$) = 75 grammes ; acide sulfurique à 1,84, 150 grammes. Eau, quantité suffisante pour égaler un litre.

Solution de fer et d'ammonium. — Sulfate de fer et d'ammoniaque, 300 grammes ; acide sulfurique à 1,84 = 10 centimètres cubes. Eau, quantité suffisante pour égaler un litre.

Dosage du sel. — On le dose par le nitrate d'argent. On pèse 2 grammes de lessive et on additionne d'eau jusqu'à 25 centimètres cubes sur lesquels on prélève 5 centimètres cubes que l'on verse dans un gobelet.

On dilue à 50 centimètres cubes, on ajoute 3 gouttes de phénol-phtaléine et l'on neutralise la solution par l'acide nitrique s'il est nécessaire.

On ajoute 15 gouttes de chromate de potassium (30 grammes par litre) et l'on titre avec une solution déci-normale de nitrate d'argent ; titrée elle-même avec une solution décinormale de chlorure de sodium pur.

Dosage du sulfate. — 5 centimètres cubes de lessive sont pipetés dans un flacon et l'on verse assez d'eau distillée pour égaler à 25 centimètres cubes dont on prend 5 centimètres cubes pour le titrage par la méthode ordinaire au chlorure de baryum.

On rappelle que la méthode au bichromate, pour le dosage de la glycérine, donne des résultats un peu trop élevés, mais elle est plus rapide que la méthode à l'acétine qui, par contre, donne des chiffres trop bas. D'ailleurs, la méthode au bichromate convient bien mieux pour les lessives à faible teneur en glycérine

Nous remercions M. G. J. Feran pour les avis qu'il a bien voulu nous transmettre ; M. J. W. Loveland pour ses renseignements et ses échantillons et enfin M. W. O Adams pour ses méthodes d'analyses.

TABLE I

Points d'ébullition correspondants aux quantités de glycérine et de sel %

	Point d'ébullition (centigrades)	Glycérine %	Sel %
1.	109	16,10	20,21
2.	n'a pas été pris	17,30	20,02
3.	112	32.86	17,05
4.	120	63,28	10,74
5.	240 (1)	87,84	6,34

Limites de températures	Chaleur spécifique de la glycérine. Landolt et Bornstein	
15-50° C.	50 % de dilution	0,576
15-50° C.	»	0,813

TABLE II

Essai de l'évaporateur a double effet exécuté a Philadelphie

Temps		Pression de la vapeur dans le double fond 1re chambre	Température F° de la vapeur dans le double fond 1re chambre	Pouces de vide dans le double fond 2e chambre	Température F° de la vapeur dans le double fond 2e chambre	Pouces de vide dans le double fond 2e chambre
Août 15	8,45 matin	1,5	262,0	14,0	158,0	25,25
	9,45	3,0	208,0	12,0	149,0	25,00
	10,13	4,0	211,0	11,0	150,0	25,00
	12,40	3,0	204,0	14,0	149,5	24,50
	2,40	8,5	224,0	5,0	161,0	25,00
	5,20	7,0	222,0	6,0	166,0	25,00
Août 16	8,35	—	192,0	16,0	146,0	25,00
	10,10	3,0	211,0	9,0	150,0	25,20
	11,00	5,5	221,0	6,0	156,5	25,00
	11,40	9.0	226,0	4,0	158,0	25,25
	12,00 midi	9,0	230,0	3,0	164,0	25,50
	12,20	6,5	229,0	4,0	174,0	25,50
	12,30	9,0	234,0	1,0	180,5	25,60
	12,40	9,0	234,0	—	183,0	26,40
	12,50	9,0	234.0	—	188,0	26.40
	1,00	9,0	235,5	—	193,0	26,50
	1,08	8,25	235,0	—	195,5	26,60

Les évaporateurs ont été mis en marche le 15 août à 8 heures du matin. Arrêt à 6 heures du soir le même jour, nouvelle mise en marche le 16 août à 8 heures 25. Essai terminé le 16 août à 1 heure 08 du soir. Densité de la glycérine brute 1,08.

TABLE III

Observations sur les échantillons de lessives

Echantillon	Densité à la balance de Westphal	Quantité % de sel	Quantité % de sulfate de sodium	Quantité % de glycérine	Chaleur spécifique
A	1,126	11,1	2,3	6,2	0,8233
B	1,163	12,5	non déterminé	8,0	0,7841
C	1,206	16,4	4,2	8,1	0,7488
D	1,243	18,9	2.9	16,4	0,7313
E	1,294	9,4	0,4	55,5	0.6039
F	1,330	5,4	très faible quantité	87,0	0,4969

(1) Le point a été pris au moment où l'ébullition a cessé à la pression atmosphérique. A ce moment les échantillons destinés à l'analyse ont été prélevés.

TABLE IV

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES ÉCHANTILLONS DE LESSIVE

Echantillon	Chaleur spécifique observée	Moyenne des chaleurs spécifiques	Limite de température
A	0,8311 0,8155	0,8233	100,3 — 27,07 100,9 — 28,4
B	0,7865 0,7816	0,7841	101,8 — 28,2 100,1 — 27,6
C	0,7526 0,7449	0,7488	100,0 — 26,4 100,0 — 27,6
D	0,7374 0,7252	0,7313	100,0 — 28,6 100,0 — 27,4
E	0,6061 0,5801 0,6064 0,6222	0,6039	100,0 — 27,4 100,0 — 26,8 100,0 — 26,2 99.9 — 27.8
F	0,5044 0,4946 0,4919	0,4919	100,0 — 24,8 100,0 — 26,8 104,5 — 26,2

La chimie des dépôts se formant dans les chaudières à vapeur

Par **M. W. E. Ridenour.**

(*Journal of the Frankline Institute*, vol. CLII, p. 113.)

C'est un sujet bien ancien déjà, et il fait l'objet des recherches d'un grand nombre de savants. Les uns avaient eu en vue d'empêcher la formation de dépôts dans la chaudière même, les autres avaient proposé l'épuration de l'eau avant son entrée dans la chaudière, d'autres, enfin, avaient étudié la composition chimique des sels qui constituent le dépôt.

C'est ce dernier point de vue que je vais aborder aujourd'hui, et, avant tout, je vais appeler l'attention sur les énormes quantités de dépôts, qui se forment, avec une bonne eau, dans l'espace d'un mois.

Voici la composition moyenne d'une eau, très largement employée à Philadelphie.

	Grains par gallon américain
Matières organiques et produits volatiles	5,060
Sulfate de calcium	3,560
Sulfate de magnésium	0,602
Chlorure de sodium	1,167
Carbonate de calcium	0,357
Matières solides	10,746

Cette eau renferme donc 4,519 grains (par gallon) de matières à même de donner naissance à des dépôts, ce qui donne, pour une machine de 1 000 chevaux et une évaporation de 4 gallons par heure de cheval-vapeur, les chiffres suivants :

4 gallons par heure de cheval-vapeur.
10 heures par jour.

40 gallons par jour de cheval-vapeur.
26 jours par mois.

1 040 gallons par mois pour de cheval-vapeur.
1 000 chevaux-vapeur.

1 040 000 gallons par mois pour 1 000 chevaux-vapeurs.
4,519 grains de matières à même de donner naissance à des dépôts.
4,699,760 grains.

671 livres de dépôts par mois.

Je divise les dépôts, au point de vue, de leur principal constituant, en quatre classes, savoir :
1° Dépôts de sulfate de calcium ;
2° Dépôts de carbonate de calcium ;
3° Dépôts de silicates ;
4° Dépôts de magnésie.

Les dépôts de sulfate de calcium sont très durs, leur aspect rappelle la porcelaine (exemples 7 et 9), mais un petit nombre en est tout à fait mou. On a beaucoup discuté, pour savoir si le sulfate de calcium se trouve dans les dépôts sous forme d'hydrate ou d'anhydrite.

V.-B. Lewes (1) prétend qu'il se dépose d'abord à l'état d'hydrate $(CaSO^4)^2H^2O$ et que ce n'est qu'au contact des surfaces chauffées qu'il se transforme en anhydrite $CaSO^4$. Quant à moi, j'ai constaté que le sulfate de calcium se trouve toujours sous forme d'anhydrite, comme le montre l'exemple 7, provenant de l'Australie du Sud.

	Pour cent
Humidité à 100° C	0,23
Sulfate de calcium	94,89
Hydrate de magnésium	1,98
Silice	0,25
Matière organique et non dosé	2,65

Les dépôts de carbonate de calcium sont ordinairement assez mous, mais la présence même de petites quantités de magnésie, de sulfate de calcium ou de silice les rend plus ou moins durs, et quelquefois même aussi durs que les dépôts de la première classe. Exemple de dépôt mou : n° 10 ; exemple de dépôt dur : n° 11.

Lorsqu'ils sont plus ou moins purs, ces dépôts se distinguent par leur aspect franchement cristallin (exemples n°s 10, 15, 12 et 14). Cette structure cristalline se manifeste avec un certain nombre de dépôts ne contenant que 50 % de carbonate de calcium, comme le montre l'exemple n° 14 :

	Pour cent
Carbonate de calcium	51,73
Sulfate de calcium	26,10
Hydrate de magnésium	11,32
Silice	0,42
Oxyde ferrique et alumine	0,39
Matière organique et non dosé	10,04

Les dépôts de silicates sont les plus étranges et les plus intéressants. Ils renferment une combinaison de chaux et de silice, du silicate de calcium en d'autres termes. J'estime que ce silicate de calcium prend naissance, sous l'influence de la vive ébullition sous pression, la silice libre que contient l'eau réagissant sur le carbonate de calcium.

Echantillon n° 2, provenant de la Louisiane :

	Pour cent	Silicate de calcium
Carbonate de calcium	36,40	
Oxyde de calcium	7,32	7,32
Silice	41,00	7,84
		15,16
Hydrate de magnésium	0,50	
Alumine	9,68	
Matière organique et non dosé	5,10	

Echantillon n° 3, provenant du New-Jersey.

	Pour cent	Silicate de calcium
Humidité à 100° C	4,55	
Carbonate de calcium	7,47	
Hydrate de magnésium	2,74	
Oxyde de calcium	21,94	21,54
Silice	51,07	23,50
		45,04
Sulfate de calcium	1,56	
Oxyde ferrique	1,34	
Matière organique et non dosé	9,33	

Un cas extrême est fourni par l'échantillon n° 4, provenant de l'Olympia, Washington.

	Pour cent	Silicate de calcium
Oxyde de calcium	36,42	36,42
Silice	40,51	39,02
		75,44
Hydrate de magnésium	3,04	
Oxyde ferrique et alumine	2,66	
Huile	11,50	
Matière organique et non dosé	5,87	

(1) *Chem. News.*, 1889, 59-222.

L'échantillon n° 16, de même origine, est particulièrement intéressant.

	Pour cent	Silicate de calcium
Oxyde de calcium	5,42	5,42
Silice	48,02	5,80
		11,22
Sulfate de calcium	3,95	
Hydrate de magnésium	3,58	
Oxyde ferrique et alumine	27,08	
Matière organique et non dosé	11,95	

L'eau, qui avait donné naissance à ce dépôt, avait la composition suivante :

	Grains par gallon américain
Carbonate de sodium	1,311
Sulfate de calcium	0,104
Carbonate de magnésium	1,147
Chlorure de sodium	0,850
Silice	1,469
Matière organique et produits volatils	1,340
Matières solides	6,621

En comparant ces deux analyses, on constate que le carbonate de calcium que renferme l'eau a complètement disparu, avant la formation du dépôt, ce qui confirme l'hypothèse suivant laquelle la silice réagit sur le carbonate de calcium, pendant l'évaporation.

Les dépôts de silicates ne présentent aucun aspect physique caractéristique.

En ce qui concerne les dépôts de magnésie, on a fait de nombreuses recherches, pour savoir si c'est l'oxyde de magnésium, l'hydrate de magnésium ou le carbonate de magnésium qui entre dans la composition de ces dépôts. A l'heure actuelle, on admet généralement que c'est l'hydrate de magnésium, et je partage entièrement cette manière de voir.

L'échantillon n° 5, provenant du Texas, renferme :

	Pour cent
Carbonate de calcium	4,25
Sulfate de calcium	7,50
Hydrate de magnésium	82,95
Silice	3,10
Alumine et oxyde ferrique	1,18
Matière organique non dosé	1,02

J'ai eu cependant l'occasion d'examiner quelques échantillons, dans lesquels le magnésium se trouvait sous forme de carbonate.

Ainsi, l'échantillon n° 17, provenant de Pennsylvanie, contient

	Pour cent
Oxyde de calcium	4,39
Magnésie	59,79
Acide carbonique	22.29
Silice	5,36
Alumine	2,92
Matière organique et non dosé	5,25

ce qui équivaut à :

	Pour cent
Carbonate de calcium	7.83
Magnésie	38,25
Carbonate de magnésium $(MgCO^3)^4Mg(OH)^2$	42,25
Silice	5,36
Alumine	2,92
Matière organique et non dosé	3,41

Il est bien possible que le carbonate de magnésium se dépose d'abord comme tel et que ce n'est que dans la suite que la chaleur le transforme en hydrate et même en oxyde.

La composition de dépôts provenant de la même eau, varie souvent fortement d'une partie de la chaudière à une autre.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 9 février. — M LE MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE ET DES BEAUX-ARTS adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Léon Labbé, à la place d'Académicien libre, en remplacement de feu M. Damour. Il est donné lecture de ce décret.

— Sur l'extinction graduelle du mouvement à l'arrière d'une onde isolée, dans un milieu élastique éprouvant une résistance proportionnelle ou à la vitesse ou au déplacement. Note de M. J. BOUSSINESQ.

— Sur les équations du mouvement et la relation supplémentaire au sein d'un milieu vitreux. Note de M. P. DUHEM.

— M. Alfred PICARD présente à l'Académie le tome I de son rapport sur l'Exposition de 1900.

— M. LE PRÉSIDENT annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. Lechartier, correspondant pour la section d'Economie rurale, décédé à Rennes, le 5 février 1903.

— Sur les fonctions entières d'ordre infini et les équations différentielles. Note de M. Edm. MAILLET.

— Sur les opérations fonctionnelles Note de M. HADAMARD.

— Sur le théorème analogue à celui de Bobillier, dans le cas du roulement d'une surface sur une surface applicable. Note de M. G. KŒNIGS.

— Changements passagers et permanents des aciers au nickel. Note de M. Ed. GUILLAUME.

Les aciers au nickel réversibles subissent par l'effet des changements de la température et sous l'action du temps, des déformations passagères ou permanentes. Des recherches nouvelles ont permis de fixer mieux la valeur numérique des changements qui se produisent d'eux-mêmes à la température ambiante et d'élucider plusieurs faits restés indécis. Les variations de longueur éprouvées par un alliage au nickel peuvent être atténuées par un étuvage à des températures de quelques degrés seulement supérieures à celles qui se produisent d'ordinaire dans les laboratoires, et dont il convient de prolonger la durée un mois ou six semaines. Les alliages à 43-44 % de nickel sont bien appropriés à la construction d'étalons, desquels une grande permanence est exigée. Leur dilatation est plus faible que celle de tous les métaux usuels. Enfin, on peut admettre, au moins à titre provisoire, que l'étuvage d'une règle neuve d'un alliage très peu dilatable produit, au début, une faible augmentation de la dilatation, mais que cette opération étant terminée, la règle conserve sa dilatation dans le cours du temps. Lorsqu'on abaisse la teneur en nickel de manière à atteindre la région des alliages irréversibles, les phénomènes changent complètement et contrairement à ce qui passe pour les alliages primitivement non magnétiques à la température ordinaire, le coefficient de dilatation, partant de l'anomalie négative, se relève en se redressant de manière à se rapprocher de la valeur normale.

— Sur la variation de la vitesse moyenne du vent dans la verticale. Note de M. Axel EGNELL.

— Sur un apppareil à effet magnétique propre à servir de détecteur d'ondes électriques.

— Sur la disparition de la radio-activité induite par le radium sur les corps solides. Note de MM. P. CURIE et J. DANNE.

La loi de disparition de l'activité rayonnante est la même, quelle que soit la durée du séjour du corps dans l'enceinte, pourvu que ce séjour ait été suffisamment prolongé En général, la nature du corps n'intervient pas et, placés dans les mêmes conditions. les corps s'activent et se désactivent tous de la même façon. La courbe qui représente la désactivation devient sensiblement droite après 2 heures 30 minutes de désactivation. A partir de ce moment l'intensité I du rayonnement décroit donc en fonction du temps suivant une loi exponentielle de la forme $I = I_0 e^{-\frac{t}{\theta_1}}$ avec $\theta_1 = 2400$ secondes.

— Sur le déplacement par l'eau de l'acide sulfurique des bisulfates alcalins Note de M Alb. COLSON.

La composi ion chimique des bisulfates alcalins change avec la dilution. Quand on refroidit lentement une dissolution de bisulfate alcalin, il se forme un dépôt de sulfate neutre qui s'accentue avec l'abaissement de la température. Il résulte de ces faits que l'on peut extraire d'un bisulfate alcalin, par simple action de l'eau, une partie de l'acide qu'il renferme et utiliser cet acide pour des opérations industrielles.

— Sur une nouvelle synthèse de l'orthodiazine. Note de M MARQUIS.

L'acétine nitrosuccinique que l'on traite en solution méthylique par l'hydrate d'hydrazine fumant donne l'orthodiazine, il y a en même temps saponification du groupe acétyle. Cette orthodiazine bout à 205°. Réduite par le sodium en solution alcoolique, il n'y a pas eu formation d'isomère de la pipérazine, mais il s'est produit un dégagement d'ammoniaque avec production d'une petite quantité d'une base dont le dérivé dibenzoylé est identique à celui de la tétraméthylènediamine.

— Sur la formation des azoïques. Réduction de l'alcool orthonitrobenzylique. Note de M. FREUNDLER.

Dans la réduction de l'alcool orthonitrobenzylique par le zinc, en présence de soude et en solution alcoolique, il se fait d'une façon constante divers produits au nombre de huit, quelle que soit la manière dont on conduit la réaction Tous les composés qui prennent naissance résultent de la transformation du groupe nitré en groupe amidé, de l'oxydation de l'alcool en aldéhyde et acide et condensation d'un certain nombre de produits primaires les uns avec les autres. condensation qui donne naissance à des corps plus complexes

— Oxydation des acétates de cobalt et de manganèse. Note de M. H. COPAUX.

Les acétates de ces métaux sont oxydés par le chlore et de façons différentes. On obtient, dans le premier cas, une combinaison chloroacétique complexe de l'oxyde intermédiaire Co^3O^4 et dans le second un acétate de sesquioxyde de manganèse

— Etude de l'action du chlorure de sélényle sur la mannite. Note de MM CHABRIÉ et BOUCHONNET.

Si l'on chauffe de la mannite avec du chlorure de sélényle, il se forme un produit visqueux épais

qui, dissous dans l'eau et chauffé à 150° après évaporation de l'eau, donne de longues aiguilles très hygroscopiques. Ce corps répond à la formule $C^6H^8O^7Se^2$. On peut le considérer comme une molécule de mannitane dont les 4 atomes d'hydrogène des groupes d'alcools secondaires sont remplacés par deux restes SeO.

— Synthèse de l'acide anisique et de l'acide paraéthoxybenzoïque. Note de M. Bodroux.

L'anisol parabromé, traité en solution dans l'éther anhydre par le magnésium, donne le bromure de paraméthoxyphényle magnésium qui donne de l'acide anisique lorsque l'on soumet la solution éthérée à l'action de l'acide carbonique sec. Avec le phénol on obtient, dans les mêmes conditions, l'acide paraéthoxybenzoïque fusible à 194°.

— Doublement et dédoublement moléculaires dans la série du pyrane. Note de M. Fosse.

Le brome provoque des ruptures moléculaires comme cela a été démontré pour le naphtyloldinaphtopyrane. En outre, on peut produire un doublement de la molécule ; cela a lieu quand on traite, par exemple, le bromure de dinaphtopyryloxonium ou le dinaphtopyranol par la poudre de zinc. Il y a ici soudure du radical dinaphtopyryle à lui-même. Le bisdinaphtopyryle peut à son tour se dédoubler sous l'influence du brome avec formation de deux molécules bromées.

— Migration du groupe méthyle sous l'influence de l'acide iodhydrique. Note de M. Blaise.

Sous l'influence de l'acide iodhydrique, un groupement méthyle de l'acide diméthylglutaconique, a émigré de la position 2 à la position 4 et donne, par réduction, l'acide 2-4-diméthylglutarique fondant à 126-127°.

— Sur un nouvel orthocyclohexanediol et ses dérivés. Note de M Léon Brunel.

L'auteur a décrit dans une note précédente (*C. R.*, t. CXXXV, p. 1055-1057) la monoïodhydrine d'un glycol hexahydrobenzénique, l'orthocyclohexanediol. Cette iodhydrine saponifiée en tube scellé par une solution aqueuse de potasse a donné l'orthocyclohexanediol OH (1) — C^6H^{10} — OH (2) fusible à 104° et bouillant à 236° sous 760 millimètres. Les éthers méthylique et éthylique ont été obtenus par l'action de l'oxyde d'argent sur les éthers méthylique et éthylique de la monoiodhydrine. L'éther méthylique bout à 184-185° sous 762 millimètres, sa densité est égale à 0,9657 à 11°,5. L'éther éthylique bout à 195° sous 762 millimètres, sa densité est égale à 0,9467 à 11°,2. Ce diol est isomère avec l'orthonaphtèneglycol de Markownikoff.

— Sur deux nouveaux glucotannoïdes. Note de M. Eugène Gilson.

La racine de rhubarbe contient deux nouveaux glucotannoïdes :

1° La *glucogalline* qui cristallise en cristaux blancs légèrement jaunâtres. Ce corps fond vers 200°. Hydrolysé par SO^4H^2, il donne 1 molécule de glucose et 1 molécule d'acide gallique.

2° La *tétrarine* qui, sous l'influence des acides dilués, se dédouble en glucose, acide gallique, acide cinnamique et rhéosmine ; le premier de ces corps cristallise facilement en cristaux tabulaires, il fond vers 204-205° C. La rhéosmine $C^{10}H^{12}O^2$ cristallise en aiguilles rhombiques fusibles à 79°,5, elle présente les réactions des aldéhydes, elle se combine à l'hydroxylamine pour donner une oxime et elle recolore les solutions de fuchsine décolorées par l'acide sulfureux. En outre, la racine de rhubarbe contient de la catéchine.

— Sur l'essence de *Calamintha Nepeta* dit de Marjolaine dans le midi de la France. Note de MM. Genvresse et Chablay.

L'essence de marjolaine du midi de la France doit s'appeler essence de *Calamintha Nepeta*. Elle contient du pinène, une cétone, la calaminthone, bouillant à 208-209° sous 745 millimètres, de densité égale à 0,930 à + 20° C., de pouvoir rotatoire égal à 11°10' à + 21° en solution chloroformique, enfin de la pulégone.

— La morphogénèse chez *la Salmacina Dipteri* Huxley (*Serpulide*). La métamérisation hétéronome. Note de M. Malaquin.

— Sur la présence du glucose dans le liquide céphalo-rachidien. Note de MM. Grimbert et Coulaud.

— Sur la nutrition du Stérigmatocystis nigra. Note de M. H. Coupin.

— Sur la maladie des rameaux du figuier. Note de M. Prunet.

— Sur la phtiriose, maladie de la vigne causée par le *Dactylopius Vitis* et le *Bornetina Corium*. Note de MM. Mangin et Viala.

— Sur une liane à caoutchouc du Bas-Congo. Note de M. E. de Wildeman.

— Sur l'activité végétative aux époques anciennes. Note de M. B. Renauld.

— Sur un type spécial de dunes de la bordure Saharienne. Note de M. Hochreutiner.

— Sur la réduction de l'oligiste en magnétite par les hydrocarbures. Note de M. De Launoy.

— Contribution expérimentale à la connaissance de la vie et de la réaction musculaires. Note de MM. Ed. Toulouse et Vurpas.

— M. Henri Villard communique les résultats d'expériences faites à Schaerbeek avec un appareil à disques hélices dont il est l'inventeur.

— M. Coret adresse une note : sur l'emploi, comme moteur, d'un soufflet métallique contenant de l'alcool.

Séance du 16 février. — M. le Président annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire en la personne de Sir George Gabriel Stokes, associé étranger décédé à Cambridge le 1er février 1903.

Une loi relative aux forces électromotrices des piles fondées sur l'action réciproque des dissolutions salines et électrolytes solubles par M. Berthelot.

Les lecteurs du *Moniteur Scientifique* n'ont pas oublié la critique faite par M. H. Danneel, des recherches électrochimiques de M. Berthelot. Elles ont paru dans le *Zeits. für électrochimie*, 649, 1902 et sont traduites dans le numéro de novembre 1902 du *Moniteur Scientifique*, p. 793. Ces critiques se résumaient à ceci : La *pratique de pareilles mesures lui fait défaut.*

« La formation d'un hydrate qu'il déduit du nombre 0,12 *n'a aucune valeur* par suite du manque de certitude de cette détermination ».

« L'auteur *confond les faits* déjà observés plusieurs fois, par exemple par Bouty ».

M H. Danneel terminait par cette phrase : « Nous pouvons passer sous silence les autres expériences de l'auteur, quoiqu'elles renferment un grand nombre d'observations personnelles et de nombres, CAR TOUT EST ENTACHÉ DES MÊMES ERREURS ; » nous ferons de même à propos de la prétendue loi de M. Berthelot.

— Calcul direct et simple de la vitesse de propagation du front ou de la tête d'une onde, dans un milieu ayant des équations de mouvement compliquées. Note de M. BOUSSINESQ.

— Sur le rayonnement du polonium et du radium. Note de M. H. BECQUEREL.

1° L'uranium n'émet avec une intensité appréciable que des radiations chargées d'électricité négative et très pénétrantes ; 2° le polonium n'émet que des rayons chargés d'électricité positive et très absorbable ; 3° le thorium et le radium émettent les deux espèces de radiations. Le radium émet en outre des rayons très pénétrants, non déviables.

— Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen des molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. Action de l'épichlorhydrine sur les éthers acétonedicarboniques sodés. Note de MM. HALLER et MARCH.

Les éthers acétonedicarboniques sodés agissant sur l'épichlorhydrine donnent naissance à une cétolactone.

— Expressions algébriques approximatives des transcendantes logarithmiques et exponentielles. Note de M. NORMAND.

M. CONSIDÈRE présente à l'Académie un Mémoire « sur la résistance à la compression du béton armé et du béton fretté ».

— M. LANNELONGUE présente à l'Académie un volume intitulé : « Histoire de la maison d'Estouteville, en Normandie », par M. Gabriel de la MORANDIÈRE

— M. René BENOIT est nommé membre correspondant dans la section de physique en remplacement de feu M. ROWLAND, par 38 suffrages contre 3 attribués à M. MATHIAS et 1 à M. Macé de LÉPINAY.

— L'éruption de la montagne Pelée en janvier 1903. Note de M. A. LACROIX.

— Perturbations indépendantes de l'électricité. Note de M. J. MASCART.

— Recherches sur les clapets électrolytiques. Note de M. Albert NODON.

— Sur la radioactivité induite produite par les sels d'actinium. Note de M. A. DEBIERNE.

— Conditions de dosage du manganèse en liqueur acide par les persulfates. Note de M. H. BAUBIGNY.

Si la teneur en acide libre (azotique ou sulfurique) n'atteint pas des limites exagérées on peut encore doser le manganèse ; l'emploi de l'acide sulfurique est préférable à l'acide azotique ; en présence d'acide organique, même de l'acide acétique, la précipitation du manganèse peut être nulle ou incomplète.

— Chaleurs de formation de quelques dérivés sulfurés et azotés. Note de M. DELÉPINE.

— Action de l'hydrogène sur le sulfure d'argent en présence des sulfures d'antimoine et d'arsenic. Note de M. PÉLABON.

L'action de l'hydrogène sur des masses variables de mélanges montre que le rapport R de la pression partielle de l'hydrogène sulfuré à la pression totale du mélange augmente régulièrement avec le poids de ces mélanges, comme cela a lieu, du reste, si l'on part des sulfures purs correspondants Sb^2S^3 et As^2S^3

— Action de l'acide phosphorique sur l'érythrite. Note de M. P. CARRÉ.

L'acide phosphorique agit sur l'érythrite d'abord comme déshydratant et ensuite comme éthérifiant pour donner un monoéther de l'érythran, lequel peut encore perdre 1 molécule d'eau pour donner en même temps un diéther, résultant de l'étherification de deux OH phosphoriques par une molécule d'érythran.

— Préparation de quelques combinaisons de l'acide α-méthyl α-isopropyladipique. Note de M. MARTINE.

Dans cette note l'auteur décrit certains dérivés de l'acide α-méthyl α isopropyladipique tels que les éthers diéthylique qui distille à 158° sous 19 millimètres, diméthylique qui bout à 143-144° sous 22 millimètres ; le chlorure qui distille à 247-248° sous 25 millimètres, la diamide, la dianilide et la diparatoluide.

— De la température de caléfaction et de son emploi en alcoomètrie. Note de M. BORDIER.

La température du métal correspondant à la fin de la caléfaction est toujours la même pour un liquide donné dans des conditions déterminées, elle apparaît donc comme une constante physique des corps et peut être appelée point de caléfaction. Cette constante peut donc être appliquée à l'étude des mélanges des différents liquides et par suite à l'alcoométrie

De l'action pathogène des rayons et des émanations émis par le radium sur différents tissus et différents organismes. Note de M. DANYSZ.

— Mécanisme de l'action de la secrétine sur la secrétion pancréatique. Note de M. C. FLEIG.

— Action sur l'oreille à l'état pathologique des vibrations fondamentales des voyelles. Note de M. MARAGE.

— Sur l'implantation de l'os mort au contact de l'os vivant. Note de MM. CORNIL et COUDRAY.

— Sur la maladie du châtaignier produite par le *Mycelophagus Castaneæ*. Note de M. MANGIN.

— Un nouveau genre de Chytridiacées le *Rhabdium Acutum*. Note de M. DANGEARD.

— Phénomènes de charriages dans la Méditerranée orientale. Note de M. CAYEUX.

— Absorption de l'ammoniaque par l'eau de mer. Note de M. THOULET.

L'eau de mer s'enrichit notablement en ammoniaque après avoir été filtrée Il en est de même de l'eau distillée. Le phénomène est dû à une fixation de l'ammoniaque ambiante par la matière du filtre.

— M. VUIA adresse un projet d'aéroplane automobile

— M. FINEL adresse une note sur l'utilisation comme force motrice des variations de température.

Séance du 23 février. — Loi des forces électromotrices des dissolutions salines et influence de la température, par M Berthelot. (Voir la remarque faite p. 300). Nous publierons du reste dans le prochain numéro un nouvel article de M. H. Danneel sur ces deux notes.

— Sur la tuberculose de la diaphyse des grands os longs des membres et son traitement. Note de M. Lannelongue.

— Action d'un faisceau polarisé de radiations très réfrangibles sur de très petites étincelles électriques. Note de M. R Blondlot.

— M. Koch est nommé membre associé étranger en remplacement de M Virchow, décédé par 26 suffrages contre 18 attribués à M. Agassiz, 6 à M Langley et 1 à Van der Wals.

— M. le Ministre de l'Instruction Publique transmet à l'Académie un ouvrage de M. *Th. Négris* intitulé : « Plissements et dislocations de l'écorce terrestre ».

— M. le Secrétaire Perpétuel signale parmi les pièces de la correspondance un ouvrage de M. *Victor Turquan* intitulé : « Contribution à l'étude de la population et de la dépopulation ».

— Sur une classe particulière de systèmes triples orthogonaux. Note de M. Guichard.

— Sur la résistance des gaz parfaits au mouvement des solides. Note de M. Jacob.

— Hydrotachymètre pour régulateur de turbines hydrauliques. Note de M. Ribourt.

— Variations du module d'élasticité des aciers au nickel. Note de M. Ed. Guillaume.

L'allure des courbes représentant les variations du module d'élasticité rappelle, pour chaque catégorie d'alliages, celle des courbes de dilatation. Dans la région de rapide transformation magnétique, elles sont à forte courbure et se rectifient lorsqu'on s'éloigne de ces régions. L'écrouissage et le recuit modifient sensiblement les propriétés élastiques des alliages, de telle sorte que les formules trouvées n'ont qu'une valeur relative appliquées à une teneur donnée ; cependant les caractères généraux précédents ne sont jamais dénaturés.

Décarburation spontanée des aciers. Note de M. Belloc.

Il est reconnu qu'un acier se décarbure lorsqu'on le maintient à une température de 800°. Cette propriété est due aux gaz occlus. Un chauffage à 550° qui a pour effet de chasser le gaz occlus empêche la décarburation lorsque ensuite on chauffe au delà de 800° C.

— Influence de certains traitements sur la microstructure des aciers au nickel. Note de M. L. Guillet.

1° *Trempe.* — Lorsqu'on trempe les aciers au nickel sans les avoir portés à une température supérieure au point de transformation à l'échauffement, il n'y a aucun changement dans la microstructure.

2° Le *Recuit* ne se fait ressentir que sur les aciers à structure polyédrique ;

3° *Ecrouissage.* — Les aciers qui se transforment par trempe changent également de structure par écrouissage ;

4° *Refroidissement.* — Le refroidissement à — 78° n'a aucune influence sur les aciers à structure ordinaire. Tandis qu'il permet de voir nettement la martensite, sans aucune attaque dans les aciers ayant déjà cette structure. Enfin le refroidissement à — 78° semble avoir le même effet que le recuit sur les aciers polyédriques. Enfin dans les aciers non magnétiques qui deviennent magnétiques irréversibles à — 78° cette transformation n'est pas instantanée.

— Sur quelques produits de la réduction des sels de cuivre par l'hydroxylamine. Note de M Péchard.

La réduction des sels de cuivre en liqueur ammoniacale par l'hydroxylamine peut servir de point de départ à la préparation de nouvaux composés cuivreux à acides oxygénés. C'est ainsi qu'en traitant de de l'acétate par ce réactif et la liqueur incolore provenant de la réduction de cuivre par de l'acide acétique en présence d'acétate d'ammonium on a l'acétate cuivreux. On peut aussi utiliser la réaction pour avoir le sulfate cuivreux.

— Action de l'urée sur l'acide pyruvique (II) Triuréide dipyruvique. Note de M. Simon.

L'urée se combine directement à l'acide pyruvique en présence de l'acide chlorhydrique concentré pour donner le triuréide dipyruvique déjà préparé par Grimaux. Ce corps présente quelques réactions remarquables. Chauffé rapidement il ne se décompose pas avant 350°, il perd à 120-130° son eau de cristallisation. il peut être maintenu plusieurs heures à 260° sans s'altérer, maintenu à 250° il brunit, se décompose en donnant de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique. Bouilli longtemps avec de l'eau, il se décompose en pyvurile et en uréide plus condensé

— Sur quelques acides phosphorés dérivés de la benzophénone et la methylpropylcétone. Note de M. Marie.

La benzophénone se combine à l'acide hypophosphoreux pour donner un acide cristallin en paillettes fusibles à 150-151° et qui traité par le brome se transforme en acide oxyphosphinique $(C^6H^5)^2COPO^3H^3$. La méthylpropylcétone réagit de même et forme un acide tout à fait semblable à celui obtenu avec la méthyléthylcetone qui oxydé par le brome il donne un acide oxyphosphinique fusible à 139°-140°.

— Sur les résultats obtenus en distillerie par application de saccharomyces acclimatés aux principes volatils toxiques des mélasses de betteraves. Note de M. H. Alliot.

— Recherches expérimentales sur l'hyperplasie épithéliale et sur la transformation de l'épithélium en tissu conjonctif Note de M. Retterer.

— La série des absidiées. Note de M. Paul Vuillemin.

— Sur l'interprétation de la disposition des faisceaux dans le pétiole et les nervures foliaires des dicolylédones Note de M. Col.

— Les éruptions d'âge secondaire dans l'ile de Crête. Note de M. Cayeux.

— Le dévonien inférieur de la région de la Kosva (Oural du Nord). Note de MM. Duparcq. Mrazec, Pearce.

— Sur les failles du Poitou, entre Parthenay, Niort et Poitiers. Note de M. Welsch.

— M. R. Dubois adresse une note « sur le mode de production de l'électricité dans les êtres vivants ».

— M. Crelier adresse une note « sur les rayons rectangulaires des faisceaux homographiques ».

Séance du 2 mars. — M. LE MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE adresse l'ampliation du Décret approuvant la nomination de M Robert Koch comme associé étranger.

La tempête du 2 mars 1903 par M. MASCART.

— Sur l'absorption de la lumière : 1° par un corps naturellement hétérotrope auquel un champ magnétique assez intense imprime un fort pouvoir rotatoire ; 2° Par un corps isotrope qu'un tel champ rend à la fois biréfringent et dissymétrique.

— Préparation et propriétés de deux tétraalcoyldiamidodiphénylanthrones. Note de MM. HALLER et GUYOT.

Par l'action du chlorure d'anthraquinone sur la diméthylaniline en milieu sulfocarbonique et en présence de chlorure d'aluminium on obtient la tétraméthyldiamidodiphénylanthrone symétrique, qui se présente sous forme de cristaux jaunes fusibles à 278°. Avec la diéthylaniline on obtient l'homologue supérieur qui fond à 218° C.

— Une généralisation de l'intégrale de Laplace-Abel. Note de M. MITTAG LEFFLER.

— Découvertes de Poissons dans le dévonique du Pas-de-Calais Note de M GOSSELET.

— M DE FREYCINET présente à l'Académie son ouvrage intitulé « De l'expérience en Géométrie ».

— MM. ANDRÉ et LINDET prient l'Académie de les comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante par le décès de M. Dehérain.

— Observations de la comète 1902 *b* faites à l'Observatoire de Lyon par MM. GUILLAUME et LE CADET.

— Perturbations qui ne dépendent que de l'élongation Note de M. J MASCART.

— Sur les glissements dans les fluides. (Rectification à une note précédente), par M. HADAMARD.

— Remarques sur les théories liquidogéniques des fluides. Note de M. MATHIAS.

— Nouvelles recherches sur la convection électrique Note de MM PENDER et CRÉMIEU.

— Sur la chaleur de combustion du phosphore et les anhydrides phosphoriques. Note de M GIRAN.

La chaleur de la combustion du phosphore a été trouvée égale à + 369,4 cal.
pour la chaleur de formation de l'acide orthophosphorique on a :

$$P + O^4 + H^3 = PO^4H^3 \text{ brut } + 305,83 \text{ cal. ; fondu } + 303,32 \text{ cal. ; dissous } + 308,53.$$

Acides pyro et métaphosphoriques :

$$P^2 + O^7 + H^4 = P^2O^7H^4 \text{ brut. } + 535,69 \text{ cal. ; fondu } + 533,40 \text{ cal. ; diss. } 543,62 \text{ cal.}$$
$$P + O^3 + H = PO^3H \text{ sol. } + 226,61 \text{ ; diss. } 236,37.$$

— Sur quelques nouveaux acides acétyléniques Note de MM. MOUREU et DELANGE.

— Dans cette note se trouvent décrits un certain nombre d'acides acétyléniques à fonction acétylenique seule et à fonction acétylénique et éthylénique. Ces acides sont obtenus par l'action de l'anhydride carbonique sur les carbures acétylénique sodés. Hydrogénés en solution alcoolique bouillante par un grand excès de sodium ils produisent, l'acide gras saturé correspondant. Ils se décomposent par distillation sous la pression atmosphérique en donnant CO^2 et un carbure acétylénique.

— Contribution à l'étude des thioacides Note de MM. AUGER et BILLY.

En résumé seule la méthode de Kékulé permet d'obtenir les sels de thioacides par saponification au NaHS et les éthers sels contenant un groupement alcool fournissent toujours des mercaptans.

— Sur l'aldéhyde paraéthylbenzoïque. Note de M. FOURNIER.

La méthode de Gattermann ne permet pas de préparer cet aldéhyde. Avec celle de Bouveault on obtient l'acide p-éthylbenzènecétocarbonique fusible à 70-71°. Cet acide chauffé avec de l'aniline ou de la toluidine donne l'éthylbenzylidène aniline ou toluidine lesquels traités par l'acide sulfurique donnent l'aldéhyde paraéthylbenzoïque bouillant à 221°. Si l'on cherche à oxyder le paraéthyltoluène par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse on obtient la p-méthylcétone. l'aldéhyde paratoluique et de l'aldéhyde paraéthylbenzoïque c'est la cétone qui se produit en plus grande quantité.

— Méthode de dosage de la glycérine dans le sang. Note de M NICLOUX.

Cette méthode consiste : 1° à précipiter les albuminoïdes du sang ; 2° A séparer la glycérine par entrainement par la vapeur d'eau à 100° dans le vide ; 3° à doser par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique.

— Sur la structure de la cellule trachéale de l'*Œstre* et l'origine des formateurs ergastoplasmiques. Note de MM CONTE et VANEY.

— L'oreille manométrique. Note de M. Pierre BONNIER.

L'oreille serait non un résonnateur mais un enregistreur manométrique ou tout se réduit à des variations de pression.

— Les ganglions nerveux des racines postérieures appartiennent au système du grand sympathique. Note de M. Alberto BARBIERI

— Les Dinosauriens de la Belgique. Note de M. Louis DOLLO.

— Etude biologique sur le parasitisme *Ustilago Maydis*. Note de M. Julien RAY.

— Sur la géologie de la Montagne des Français (Madagascar). Note de M. LEMOINE.

— Sur l'enfouissement des eaux souterraines et la disparition des sources. Note de M MARTEL.

— Sur les reconnaissances géographiques exécutées dans la région du Tchad. Note de M. DESTENAVE.

— M. BUY, adresse du Tonkin une note intitulée : « De la possibilité d'utiliser les ballons en les guidant par des fils métalliques ».

— M. Louis PETIT adresse un « projet de ballon dirigeable ».

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SEPTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 737 MAI Année 1903

SUR LES FORCES ÉLECTROMOTRICES DE NEUTRALISATION

REMARQUE A PROPOS D'UNE NOTE DE M. BERTHELOT (1)

Par **M. H. Danneel**

J'ai lu avec un profond regret la note de M. Berthelot, non seulement pour l'auteur lui-même, mais encore pour l'Académie des Sciences qui, en permettant cette publication, a semblé reconnaître pour nouvelle la « découverte » de M. Berthelot.

La loi nouvelle que M. Berthelot appelle « frappante » dit que :

Si l'on appelle les forces électromotrices :

E_1 celle de la pile	Pt/acide — sel/Pt
E_2 celle de la pile	Pt/sel — Hydroxyde/Pt
E celle de la pile	Pt/acide — Hydroxyde/Pt

l'acide, le sel et l'hydroxyde étant considérés en solution, on a $E_1 + E_2 = E$; par exemple quand l'acide acétique, l'acétate de sodium et la soude sont les substances considérées on trouve :

$$0,42 + 0,15 = 0,57 \text{ volt.}$$

Cette loi a été énoncée par Nernst, IL Y A ENVIRON QUINZE ANS, lorsqu'il établit sa célèbre formule concernant les forces électromotrices des piles de concentration ; et l'on chercherait vainement un électrochimiste qui, dès son premier semestre d'études, ne connaisse pas la loi nouvelle de M. Berthelot. Aussi les mesures que M. Berthelot a effectuées pour vérifier sa loi sont fausses.

Tout d'abord M. Berthelot a fait la faute d'utiliser pour ses mesures des électrodes telles qu'elles subissent des changements pendant la mesure. Le platine qui se trouve à l'air absorbe autant d'oxygène que le comporte sa pression, soit 1/5 d'atmosphère. Une pareille électrode se comporte comme une électrode d'oxygène, c'est-à-dire qu'elle peut absorber de l'oxygène quand elle est anode et en perdre si elle est cathode. Ce n'est pas une électrode de platine car elle ne peut pas enrichir de platine la dissolution. Quand le courant traverse de semblables électrodes, cela devient différent ; si l'électrode joue le rôle de cathode elle perd alors de l'oxygène, elle n'est donc plus par suite une électrode d'oxygène à 1/5 d'atmosphère, mais bien à une pression moindre, son potentiel est donc devenu autre. Si elle joue le rôle d'anode, sa teneur en oxygène s'élève. Quand on veut établir des *piles définies*, on doit *prendre soin* de s'assurer de la constance de la teneur en oxygène dans les électrodes. Cela est possible seulement quand on fait usage d'une électrode en platine platinée (c'est-à-dire recouverte de noir de platine) que l'on lave avec un courant d'air ou d'oxygène. *Alors seulement on a une électrode réversible* et les mesures faites avec son

(1) « Une loi relative aux forces électromotrices des piles fondées sur l'action réciproque des dissolutions salines et électrolytes solubles ». *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, CXXXVI, 413-426, 1903.

concours sont susceptibles d'utilisation pour des conclusions théoriques. Quand M. Berthelot croit avoir vérifié le principe du travail maximum avec ses mesures, il se trouve dans la même situation qu'une personne qui, avec une montre ayant un fonctionnement défectueux, voudrait prouver que l'heure n'a que 51 minutes.

Revenons à la loi nouvelle de M. Berthelot ! Si l'on a une électrode reversible à hydrogène, c'est-à-dire une électrode de platine baignée d'hydrogène, son potentiel est :

$$\varepsilon = \mathrm{RT}\ \mathrm{lognat}\ \frac{\mathrm{P_H}}{p_{\mathrm{H}}},$$

R étant la constante des gaz, R = 8,32, le travail étant exprimé en wattsecondes, T étant la température absolue, $\mathrm{P_H}$ étant la tension de dissolution c'est-à-dire la tension avec laquelle l'hydrogène tend à se métamorphoser en ion, p_{H} étant la pression osmotique de l'ion d'hydrogène. La force électromotrice d'une pile :

$$\mathrm{Pt_{H2}/acide - sel/Pt_{H2}}$$

est donc :

$$\mathrm{E_1} = \mathrm{RT}\ \mathrm{lognat}\ \frac{\mathrm{P_H}}{p_{\mathrm{H}}} - \mathrm{RT}\ \mathrm{lognat}\ \frac{\mathrm{P_H}}{p'_{\mathrm{H}}}$$

et comme la pression osmotique est proportionnelle à la concentration des ions d'hydrogène :

$$\mathrm{E} = \mathrm{RT}\ \mathrm{lognat}\ \frac{\mathrm{C}_s}{\mathrm{C}_a},$$

en appelant la concentration des ions d'hydrogène dans l'acide C_a et dans le sel C_s. Après transformation en logarithmes ordinaires et à la température de la chambre on a :

$$\mathrm{E_1} = 0{,}058 \log \frac{\mathrm{C}_s}{\mathrm{C}_a}.$$

Pour le couple $\mathrm{Pt_{H2}/sel - hydroxyde/Pt_{H2}}$

$$\mathrm{E_2} = 0{,}058 \log \frac{\mathrm{C}_h}{\mathrm{C}_s};$$

C_h étant la concentration des ions d'hydrogène dans l'hydroxyde.

Pour le couple $\mathrm{Pt_{H2}/acide - hydroxyde/Pt_{H2}}$

$$\mathrm{E} = 0{,}058 \log \frac{\mathrm{C}_h}{\mathrm{C}_a}$$

d'où se déduit la loi de M. Berthelot

$$\mathrm{E_2} + \mathrm{E_1} = \mathrm{E}.$$

Quand on choisit des électrodes d'oxygène réversibles au lieu d'électrodes d'hydrogène, on a pour les piles

$$\mathrm{Pt_{O2}/acide - sel/Pt_{O_2}} \qquad \mathrm{E'_1} = \frac{0{,}058}{2} \log \frac{\mathrm{C}'_a}{\mathrm{C}'_s}$$

$$\mathrm{Pt_{O2}/sel - hydroxyde/Pt_{O2}} \qquad \mathrm{E'_2} = \frac{0{,}058}{2} \log \frac{\mathrm{C}_s}{\mathrm{C}'_h},$$

$$\mathrm{Pt_{O2}/acide - hydroxyde/Pt_{O2}} \qquad \mathrm{E} = \frac{0{,}058}{2} \log \frac{\mathrm{C}'_a}{\mathrm{C}'_h},$$

donc $\mathrm{E'_1} + \mathrm{E'_2} = \mathrm{E'}$; C'_a, C_s et C'_h sont les concentrations des ions d'oxygène dans l'acide, le sel et l'hydroxyde.

Par là on voit que la loi de M. Berthelot, cela va sans dire, se déduit de la formule de Nernst. Pour mieux réunir tout cela je vais donner le rapport qui lie E et E'.

La loi de Guldberg et Waage sur l'influence des masses dit que $C_H^2 . C_0 = K_1$; K_1 étant une constante égale pour toutes les solutions aqueuses. On a donc :

$$K_1 = (C_s)^2 . C'_s = (C_a)^2 . C'_a = (C_h)^2 . C'_h$$

d'où

$$E = E' ; \quad E_1 = E'_1 ; \quad E_2 = E'_2.$$

Il est donc indifférent d'opérer les mesures soit avec deux électrodes d'hydrogène soit avec deux électrodes d'oxygène. Il y a *seulement à faire en sorte que les électrodes restent constantes pendant la mesure*, c'est-à-dire que P_H et P_O ne varient pas. Mais P_H et P_O sont proportionnels aux quantités d'oxygène et d'hydrogène des électrodes de platine.

Une théorie n'est pas convaincante quand elle n'est pas sanctionnée par l'expérience. La force électromotrice de la pile $Pt_{H_2}/NaOH - HCl/Pt_{H_2}$ a été mesurée à plusieurs reprises. On trouva environ 0,8 volt à 25°, les solutions étant normales. Dans une solution normale de NaOH la concentration des ions OH est d'environ 0,78, dans une solution normale de HCl la concentration des ions H est 0,8 ce qui se déduit de la conductibilité. D'après la loi sur l'influence des masses on a

$$C_H . C_{OH} = K ;$$

K peut être déterminé par différents moyens, par mesure de conductibilité, de la dissociation hydrolytique de l'acétate de sodium et de la vitesse de saponification de l'acétate d'éthyle par les ions d'hydrogène (Voyez Nernst, *Theoretische Chemie*, 1900, p. 475). On obtient pour 25°

$$K = 1,2 \times 10^{-14} = C_H . C_{OH}.$$

Dans la solution normale de NaOH, $C_{OH} = 0,78$, donc il s'en suit que

$$C_H = 1,54 \times 10^{-14}.$$

Nous avons ainsi toutes les valeurs pour le calcul de notre pile d'après la formule de Nernst :

$$E = 0,058 \log \frac{C_a}{C_h},$$

où

$$C_a = 0,8 \qquad C_h = 1,54 \times 10^{-14}$$

$$E = 0,058 \log \frac{0,8}{1,54 \times 10^{-14}} = 0,058 \log 0,52 \times 10^{14} = 0,7955 \text{ volt}$$

pendant que 0,8 volt était trouvé par l'expérience.

C'est de cette façon que tous les couples que M. Berthelot a mesurés pouvaient se calculer facilement. Si M. Berthelot avait fait cela, il aurait trouvé que beaucoup de ses mesures sont fausses, et il aurait économisé un temps précieux qu'il a gâché dans ces dernières années avec ses mesures électrochimiques. Pour s'en convaincre une fois pour toutes, il n'a qu'à se reporter soit à un Traité d'électrochimie (Lupke, Arrhenius, Le Blanc, Haber, Hollard, etc.) soit à un Traité de chimie théorique (Nernst, Ostwald), Il aurait alors abandonné ses expériences de vérification du malheureux principe du travail maximum dont la paternité du reste revient au danois Julius Thomsen comme le *Moniteur Scientifique* (1) le rappelait encore récemment avec M. P. Duhem ; et comme on le sait bien en Allemagne où on le désigne presque toujours sous le nom de « Thomsen'sche Regel ».

---

(1) Février 1903, n° 734, p. 83, ligne 53.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1)

Les « Farbwerke Höchst » fabriquent depuis quelque temps pour compléter la série de leurs couleurs Dianile, deux nouveaux colorants directs le *Grenat Dianile G et B* qu'on emploie en teinture en bain additionné de sel de soude et de sel marin ou de sulfate de soude. L'action du cuivre rendant la nuance plus jaunâtre, il est recommandé de teindre dans des appareils en bois ou en fer. Ces colorants se dissolvent facilement et complètement dans l'eau de sorte qu'ils s'appliquent très bien à la teinture sur cannettes et à la teinture sur appareils mécaniques ; ils unissent bien et s'approprient à la production de nuances noires et mixtes. Les Grenats Dianile G et B sont aussi recommandés pour la teinture de la mi-soie ; la marque B laisse la soie considérablement plus blanche que le coton.

Deux autres produits appartenant au même groupe de colorants le *Vert Dianile G breveté* et le *Vert Dianile foncé B breveté*, se distinguent par leur bon pouvoir égalisant, leur solidité au lavage et à la lumière ; on les emploie seuls ou en combinaison avec d'autres couleurs directes. On teint la marchandise débouillie, selon l'intensité de la nuance avec 1-3 kilogrammes de colorant et 20 kilogrammes de sel marin ou de sulfate de soude calciné, en 1 heure à peu près à une température voisine de l'ébullition, on rince et on sèche. On emploie de préférence des récipients en bois ou en fer, car les chaudières en cuivre ternissent un peu les teintures.

Un traitement consécutif avec du chlorure de chrome ou de l'alun de chrome, accentue la solidité de la teinture au lavage.

Sous les dénominations de *Bleu Ethyle nouveau RS et BS* les « Farbwerke Höchst » ont introduit deux nouvelles marques très solubles de colorants basiques. On teint avec ces couleurs la marchandise bien débouillie (100 kilogrammes) et mordancée selon la nuance désirée, avec 2 à 5 kilogrammes de tanin ou la quantité correspondante d'autres matières tanniques et 1 à 2 1/2 kilogrammes de tartre émétique. On rince bien et on teint en trois quarts d'heure à 1 heure en commençant à tiède et portant au bouillon, en ajoutant le colorant dissous en plusieurs fois au bain de teinture. Après teinture on rince et on sèche. Ces deux colorants unissent très bien et fournissent des nuances bleu-marine d'une grande vivacité et d'une bonne solidité.

Le *Bleu chromotrope A breveté* est un nouveau colorant au chrome, destiné en première ligne à la teinture sur pièce, mais qui peut aussi trouver son emploi dans la teinture sur laine en bourre, peignée, filée, etc., dans le cas où une grande solidité au foulon n'est pas requise. Lorsqu'il s'agit de ces teintures spéciales, on ajoute au chromatage une quantité d'acide lactique égale à celle du bichromate de potasse, ce qui rend la solidité au foulon plus grande en même temps que la nuance plus verte.

Les *Bruns d'Alizarine à l'acide BB et T* de la même maison appartiennent aussi à la classe des colorants au chrome. Ces deux nouveaux produits se rattachent de très près au *Brun d'alizarine à l'acide B* sur lequel ils ont l'avantage d'être moins sensibles à l'action d'un excès d'acide. On teint en bain acide, garni pour 100 kilogrammes de marchandise de 10 kilogrammes de sulfate de soude et 2 kilogrammes d'acide sulfurique ; on entre dans le bain chaud, en porte au bouillon que l'on maintient pendant 1 heure, on ajoute ensuite 3 kilogrammes de bichromate de potasse ou de bichromate de soude et on développe la nuance en maintenant encore l'ébullition pendant une heure.

Les Bruns d'alizarine à l'acide peuvent être nuancés avant le développement, avec tous les colorants par développement au chrome. Leur pouvoir d'unisson est très-bon, la teinture et la pénétration des laines en tous genres et en nuances foncées se fait d'une manière uniforme et régulière ; on peut aussi teindre uniformément des laines en bourre, peignées, des filés sur bobines et cannettes dans des appareils.

La solidité au frottement des Bruns d'alizarine à l'acide est pareille à celle du Brun d'alizarine.

Les Bruns d'alizarine à l'acide, ne conviennent pas à la teinture de tissus avec fils d'effets.

La solidité aux alcalis est remarquablement bonne ; la nuance ne vire pas même par les lavages et foulons les plus énergiques ; la solidité à l'acide est très-bonne, le Brun d'alizarine à l'acide BB supporte non seulement l'épaillage chimique à l'acide sulfurique, mais il peut encore être em-

---

(1) Voir *Moniteur Scientifique* 1903, p. 21.

ployé comme brun solide à l'acide dans le tissage avec de la laine blanche des pièces destinées à être teintes en bain acide. La solidité à la lumière est excellente.

Le *Brun Thiogène G* de la même maison est un colorant au soufre qui s'emploie comme la marque R dont il a été question précédemment (*Moniteur Scientifique* 1902, p. 259). Il est recommandé pour la teinture sur pièce, même de marchandises très lourdes, lesquelles sont entièrement et uniformément teintes de part en part ; les fabricants le recommandent pour la production de nuances noires et brunes sur coton en bourre, filé et pièce, ainsi que pour la teinture de cannettes et bobines dans les appareils mécaniques. Les teintures résistent bien au lavage, au foulon, au savon bouillant, à l'acide chaud, très bien à la lumière et médiocrement au chlore.

Le *Brun Thiogène GG* et le *Noir Thiogène NA* sont deux nouveaux colorants au soufre.

Le *Brun Thiogène GG* complément des précédentes marques R et G s'applique de la même manière que ces dernières; il fournit un brun vif jaunâtre, très recommandable aussi bien pour son emploi seul qu'en combinaison avec d'autres Bruns Thiogène.

Le *Noir Thiogène A* est un colorant très-soluble, d'un emploi commode et d'une grande solidité au lavage, au foulon, à la lumière, au bouillon acide ou alcalin, d'une solidité médiocre au chlore.

Ce nouveau produit est intéressant pour toutes les branches de la teinture du coton ; pour la teinture des pièces il présente l'avantage particulier de ne pas être sujet au bronzage et de produire par conséquent des teintures avec des lisières absolument nettes.

On teint, comme les autres colorants au soufre, en bain additionné de sulfure de sodium, de sel de soude et de sel marin.

Les *Farbwerke Höchst* communiquent à leur clientèle une nouvelle méthode, pour produire des *Noirs en un seul bain sur pièces de laine,* qu'elles viennent de découvrir et qu'elles recommandent à cause de sa simplicité. Le nouveau procédé est basé sur la production simultanée par développement à l'alun de chrome de laques de chrome de Noir d'Alizarine à l'acide R extra et de la couleur au campêche sur la fibre de laine, dans un bain de teinture garni avec de l'acide oxalique.

Pour 100 kilogrammes de marchandises on garnit le bain de teinture avec 5 kilogrammes d'acide oxalique, 2 1/2 à 3 kilogrammes de Noir d'alizarine à l'acide R extra brev. 25 à 30 kilogrammes de copeaux de bois de Campêche (si la marchandise est foulée et dure, on ajoutera au besoin 10 kilogrammes de sulfate de soude). On entre le tissu, on porte à l'ébullition que l'on maintient pendant une heure, puis on ajoute 7 kil. 1/2 d'alun de chrome et on développe la nuance en faisant bouillir environ une heure. Pour obtenir du Noir foncé on ajoute au bain dès le commencement soit du Jaune d'Alizarine S soit de la Tartrazine O. Après addition de bichromate, on pourra encore nuancer au bouillon avec du Campêche et teindre exactement à l'échantillon par addition subséquente de Tartrazine O, Bleu Carmin brev. V ou A, Vert de Naphtaline V brev. etc.

On teindra les parties suivantes de la même manière sur les vieux bains. Il faut faire attention que la quantité d'acide oxalique ne soit jamais inférieure à 4 1/2 %, car il se produirait sans cela une séparation de laques dans le bain qui occasionnerait des teintures inégales. Il faut en outre remarquer que plus la teinture du bain se rapproche du point d'ébullition, plus les teintures seront bleutées et fleuries. L'augmentation de la quantité d'alun de chrome verdit la nuance tandis que la diminution la rougit.

L'alun de chrôme peut-être remplacé pour le développement par 3 à 4 % de fluorure de chrome. Les propriétés du nouveau noir ainsi obtenu, indiquées par les inventeurs du procédé, sont entre autres : pénétration et unisson excellents, solidité au frottement dépassant celle du Noir au campêche et chrôme obtenu en trois bains ; solidité supérieure à celle des Noirs au Campêche et fer et des combinaisons de Noir au Campêche et fer avec les colorants noirs d'aniline, solidité à la lumière et au porter, surpassant celle des Noirs au Campêche ci-dessus, solidité envers la presse et le décatissage, solidité satisfaisante aux alcalis et aux acides telle qu'est exigée pour les Noirs en pièce, pureté des lisières de coton.

Les *Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning* ont soumis à leur clientèle une jolie carte d'échantillons de *couleurs modernes sur étoffes de laine et soie.* Les fabricants ont principalement choisi pour la confection de cette carte des colorants qui ont la faculté de teindre les deux genres de fibres aussi uniformément que possible, en bain bouillant additionné d'acide sulfurique ; cette particularité appartient spécialement aux : Bleu carmin breveté, jaune acide, fuchsine solide à l'acide et au violet solide à l'acide.

Les *Couleurs dianile foulardées sur étoffe de coton*, tel est le titre d'une autre carte d'échantillons renfermant principalement des nuances claires et moyennes, pour lesquelles le foulardage est recommandable en première ligne. Les couleurs dianile se prêtent tout particulièrement bien au foulardage à cause de leur bonne solubilité et de la facilité de leurs combinaisons.

Enfin parmi les carnets d'échantillons présentés à leur clientèle par les Farbwerke Höchst

nous signalerons encore celui qui renferme les *couleurs solides au porter, teintes en un seul bain sur fond d'Indigo et remontées à l'Indigo sur laine* et celui qui nous montre la grande variété de *nuances solides au foulon sur peigné* que l'on obtient principalement avec les *colorants d'Alizarine* de cette maison.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a introduit dans le commerce, il y a quelques mois, une série de *nouvelles couleurs immédiates* sous les dénominations de *Brun Immédiat RR, Jaune Immédiat D, Orangé Immédiat C* et *Olive immédiat B*. — Le premier de ces colorants a une nuance rougeâtre prononcée et trouvera son emploi comme élément rouge pour les nuances mélangées ; il convient bien pour la teinture du coton en flottes, en bourre, en forme de chaînes et en pièces. Traité après teinture par le bichromate de potasse et le sulfate de cuivre, la nuance n'est que légèrement modifiée tandis que la solidité à la lumière est augmentée.

Le *Jaune Immédiat D* est destiné à la production des nuances jaunes par teinture directe et aussi de nuances combinées, en mélange avec les autres couleurs immédiates. Voici le mode d'emploi. Pour une nuance à 8 % sur flotte ou sur bourre, par exemple, on garnira le bain pour 50 kilogrammes de coton avec :

3	kilogrammes	de carbonate de soude calciné.
6	»	de jaune immédiat D.
6	»	de sulfure de sodium cristallisé.
20	»	de sel marin,

et on ajoutera aux vieux bains

2	%	de carbonate de soude.
8	»	de jaune immédiat D.
8	»	de sulfure de sodium.
6	»	de sel marin,

calculés sur le poids de coton.

Pour la teinture des tissus de coton ou lorsqu'on teint sur appareil mécanique on doit employer un peu moins de sel marin ; par contre on prendra deux fois autant de sulfure de sodium que de colorant.

Les teintures en Jaune Immédiat D peuvent être traitées au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre, ce traitement ternit légèrement la nuance mais augmente la solidité à la lumière.

L'*Orangé immédiat C* et l'*Olive Immédiat B* s'emploient de la même manière que le Jaune et fournissent les nuances indiquées par leurs dénominations.

Le *Violet Anthracène au chrome B* est une nouvelle marque de colorants se fixant au chrome après teinture, en bain acidulé par l'acide sulfurique. On l'emploie au bouillon, dans des barques en bois ou en cuivre, en bain additionné de sulfate de soude et d'acide sulfurique ou de bisulfate de soude ; ce colorant qui unit facilement se distingue par son excellente solidité à la lumière ; les teintures sont en outre solides au foulon, au décatissage et au carbonisage ; elles résistent également au « potting » et au soufre. Le Violet Anthracène se combine bien aux autres colorants nécessitant un traitement au chrome. Pour la teinture on garnit le bain avec :

10	%	de sulfate de soude cristallisé.
2 à 4	»	d'acide sulfurique,

et les quantités nécessaires de colorant. On entre la laine à 40-50°, on chauffe à l'ébullition de 20 à 30 minutes, puis au bout d'une demi-heure on ajoute 1 à 3 % de bichromate de potasse et on fait ensuite bouillir de nouveau pendant trois quarts d'heure.

La *Paraphosphine GG* est une nouvelle marque destinée à compléter la série de ces colorants dont les marques G à R fournissent sur cuir des nuances havanes, jaunes, etc., plus ou moins rougeâtres ; la nouvelle marque donne non seulement des jaunes vifs et purs mais aussi, en combinaison avec des colorants bruns, des nuances jaune cuir rabattues qui sont actuellement fort recherchées.

Les *Noirs-Azo mérinos B et 6B* sont deux nouveaux colorants pour laine destinés spécialement à la teinture des tissus de confections pour dames et pour tous les cas où l'on exigera pour tissus ou pour filés un noir qui donne facilement en bain fortement acide, des teintes bien unies et bien tranchées. Les Noirs-Azo Mérinos ont en effet la propriété de bien unir et de bien pénétrer le tisssu ; même employés en bains fortement acides, ils donnent des noirs nourris et fleuris semblables aux noirs de campêche et ne changeant pas de ton à la lumière artificielle. Ces nouveaux produits sont très solides à la lumière, aux alcalis et au décatissage, au frottement, etc. leur solidité au soufre et au fer chaud correspond à ce qui est exigé. On teint au bouillon en bain additionné de 10 à 15 % de bisulfate de soude ou des quantités correspondantes d'acide sulfurique et de sulfate de soude.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a fait dernièrement breveter un procédé de teinture permettant d'obtenir sur tissus de coton des teintes noires avec effets en fils de soie blanche ou de couleur. Pour les tissus avec effets de soie blanche, le tissu préalablement mercérisé, est teint de préférence sur un Jigger muni de rouleaux presseurs avec :

10 à 20	grammes	de noir immédiat NF.
10 à 20	»	de sulfure de sodium cristallisé.
15 à 30	»	de colle forte.
5	»	de carbonate de soude calciné.
20 à 30	»	de sulfate de soude calciné.

par litre de bain et :

8 à 9	°/₀	de noir immédiat.
8 à 9	»	de sulfure de sodium cristallisé.
12 à 14	»	de colle forte,

du poids du coton.

Les ingrédients bien dissous sont ajoutés au bain chauffé à 40° C ; on teint pendant trois quarts d'heure à 1 heure, puis on exprime énergiquement et on rince plusieurs fois ; il est avantageux d'ajouter un peu de carbonate de soude au premier bain de rinçage. Si la soie doit être teinte, on effectue cette teinture en bain acide et à chaud, puis pour terminer on rince les pièces dans un bain renfermant de l'acétate de soude.

Nous avons sous les yeux un magnifique ouvrage intitulé « *la teinture du coton et des fibres similaires avec les colorants de la manufacture Lyonnaise de matières colorantes* » édité récemment par cette maison. Dans un ouvrage précédent intitulé les « Couleurs Diamines » édité en 1896, la Manufacture Lyonnaise avait déjà donné un exposé général des applications de ses colorants Diamine ; aujourd'hui que le domaine des colorants directs s'est considérablement enrichi par l'apparition des couleurs immédiates et que la teinture du coton en général a fait des progrès considérables par suite de l'application de procédés nouveaux, la Manufacture Lyonnaise au lieu de remanier simplement cet ouvrage spécial s'est résolue à l'étendre de façon à en faire un nouvel ouvrage embrassant tout ce qui a trait à la teinture moderne du coton. Elle y a pleinement réussi et cet ouvrage, qui renferme une foule de renseignements intéressants et nécessaires sur les colorants pour coton et leurs applications, fait le plus grand honneur à ses éditeurs.

Parmi les cartes d'échantillons soumises à sa clientèle par la même maison nous signalerons une carte nous montrant les effets des *enlevages sur velours de coton* teint avec les couleurs diamines, une autre renfermant une collection de nuances obtenues avec les *Couleurs Immédiates sur coton en bourre* ; les *teintes solides aux acides sur coton en bourre* et les *tissus de laine avec effets de soie artificielle* teints en pièce font l'objet de deux autres cartes.

Les *fabriques de couleurs d'aniline et d'extraits ci-devant Jean Rod. Geigy.* ont introduit deux nouveaux Jaunes le *Jaune Eclipse G* et le *Jaune Eclipse 3G* qui d'après ces fabricants surpasseraient en beauté et en pureté tous les colorants jaunes au soufre connus jusqu'à présent. Les teintures sont très solides aux alcalis, au fer chaud, au frottement, elles sont d'une bonne solidité au lavage et résistent à l'acide bouillant Un traitement au bichromate et au sulfate de cuivre rend les teintures excellentes aussi, sous le rapport de la solidité à la lumière, et augmente la solidité au lavage. On emploie ces colorants en bain additionné de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de sulfate de soude. On teint une heure au bouillon, on tord ou on passe par deux rouleaux, puis on lave. Lorsqu'on veut traiter la teinture aux sels métalliques, on la manœuvre à 90° pendant 1/2 heure dans un bain additionné de :

1/2 à 1	°/₀	de bichromate de potasse.
1/2 à 1 1/2	°/₀	de sulfate de cuivre.
2 à 3	°/₀	d'acide acétique.

Le *Brun Eclipse foncé*, qui rentre dans la même catégorie, se dissout très bien dans l'eau chaude sans aucune addition de sulfure de sodium. Les teintures directes résistent à l'action du fer chaud, ne dégorgent pas au frottement et sont très solides à la lumière, au lavage, aux acides, aux alcalis et même à l'acide bouillant. Un traitement, après teinture, aux sels métalliques rend la nuance un peu plus terne mais il améliore la solidité et en particulier la résistance au foulon et à la lumière.

On emploie le *Brun Eclipse foncé* comme les autres Bruns Eclipse en bain additionné de 5 °/₀ de soude Solvay, 2 à 5 °/₀ de sulfure de sodium et d'une quantité de sulfate de soude variant selon l'intensité de la nuance que l'on désire obtenir.

Dans un carnet spécial d'échantillons de la *fabrique de couleurs d'aniline et d'extraits ci-devant Jean. Rod. Geigy*, nous trouvons les nuances variées que l'on peut obtenir sur coton soit en teinture directe soit après traitement avec les *couleurs Eclipse* de cette maison.

La *Phosphine Diphényle G concentrée* est un jaune direct d'une nuance corsée et de bonne solidité; on la recommande pour la teinture du coton ainsi que pour celle de la mi-soie; on l'emploie pour le coton en bain additionné de 20 °/₀ sulfate de soude, et pour mi-soie en bain additionné de sulfate de soude, de savon et de sel de soude. Ce colorant employé sur mi-soie donne une nuance plus foncée sur coton que sur soie; elle résiste bien à l'action de la lumière.

Les *Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer et C°* ont introduit sous le nom d'*Azophloxine 2G* un nouveau colorant rouge pour laine qui fournit une jolie nuance rouge éosine bleuâtre; ce produit égalise bien et résiste à la lumière et aux alcalis, ainsi qu'au frottement et en particulier au bichromate, ce qui permet de l'employer pour nuancer les colorants demandant un chromatage subsèquent tant que la résistance au foulon n'est pas exigée. Pour teindre on entre à 40 à 50° dans le bain additionné de 10 à 20 °/₀ de sel de Glauber et de 2 à 4 °/₀ d'acide sulfurique, puis on porte à l'ébullition qu'on maintient pendant une heure.

Le *Brun acide au chrome T* est une nouvelle marque de la série des bruns pour laine. Ce colorant se fixe en un seul bain additionné de 10 °/₀ de sel de Glauber et 4 °/₀ d'acide sulfurique ; on passe ensuite au bain de bichromate de potasse à 2 °/₀. Il égalise bien et ses teintures résistent aux alcalis, aux acides et à la transpiration; la solidité à la lumière est très-bonne.

Sous le nom de « *Noir Katigène SWR extra* » les *Farbenfabriken vormals* : *Friedr. Bayer et C°* livrent une marque deux fois plus concentrée que l'ancienne marque SW dont nous avons parlé précédemment et sous la dénomination de « *Noir Pluton CF extra* » une marque aussi plus concentrée que la marque F extra.

Le *Noir pour mi-laine LS* qu'on emploie en bain neutre additionné de 40 °/₀ de sel de Glauber, en faisant bouillir pendant une heure, fournit un noir foncé et fleuri. Il présente une très bonne solidité à la lumière et une bonne solidité envers les alcalis et les acides. Les fabricants le recommandent spécialement, comme son nom l'indique, pour la teinture des tissus mi-laine.

Le « *Noir Diamant PV* » est un nouveau colorant pour laine, très soluble, que l'on teint en un seul bain, mais qui exige pour être fixé des quantités d'acide sulfurique et de bichromate de potasse un peu plus grandes que les anciennes marques de Noir Diamant; il égalise bien et pénètre bien les tissus. Pour teindre on ajoute au bain de teinture 3 °/₀ d'acide acétique, on entre à 60°, on porte lentement à l'ébullition et l'on fait bouillir 1/2 heure. On épuise ensuite le bain autant que possible en y ajoutant 3 °/₀ d'acide sulfurique, on laisse refroidir à 70° et on teint ensuite en bain bouillant renfermant 2 1/2 °/₀ de bichromate de potasse; si l'on teint sur cuivre il est recommandé d'ajouter au bain du rhodanure d'ammonium.

Le « *Noir acide 4Bl* » est aussi un colorant pour laine de la même maison; il est recommandé pour sa facile solubilité et son pouvoir égalisant; il donne une nuance noir bleu d'une grande solidité à la lumière et pénètre très bien ; les fabricants en recommandent l'emploi en particulier, à cause de cette dernière propriété, dans la teinture des chapeaux. On teint la laine en bain additionné de 10 °/₀ de sel de Glauber et 3 °/₀ d'acide sulfurique. On entre à 60°, puis on porte à l'ébullition que l'on maintient pendant une heure. Pour épuiser le bain, on ajoute 2 °/₀ d'acide sulfurique.

Le *Noir acide LD* appartient à la même catégorie de colorants et s'emploie de la même manière; il se distingue du précédent par une nuance plus bleuâtre.

Les *Noirs au chrôme 6B*, *4B* et *T* de l'*Aktien Gesellschaft für Anilinfabrikation* sont des colorants pour laine que l'on emploie en bain acide et qui fournissent par un traitement subséquent au bichromate de potasse et sulfate de cuivre, des nuances d'une remarquable solidité au foulon. La marque 6B donne un noir bleu, la marque 4B un noir à reflet bleuâtre et la marque T un noir foncé. Pour la teinture on ajoute au bain :

10 °/₀ de sulfate de soude calciné
5 » d'acide acétique (30 °/₀),

on entre vers 65° à 70° et l'on monte en 1/2 heure à l'ébullition qu'on maintient 1 heure, puis on ajoute une solution fortement étendue de 1,5 °/₀ d'acide sulfurique.

On fait bouillir encore pendant 3/4 d'heure à 1 heure, puis on traite les teintures soit sur le bain de teinture épuisé avec

2 °/₀ de bichromate de potasse.
1,5 °/₀ de sulfate de cuivre,

soit sur bain frais avec

2 °/₀ de bichromate de potasse.
1,5 °/₀ de sulfate de cuivre.
3 °/₀ d'acide acétique (30 °/₀),

on manœuvre pendant 3/4 d'heure à l'ébullition puis on rince. Ces teintures sont solides au foulon et à la lumière.

Les *Noirs Columbia EA extra et WA extra* sont deux nouvelles marques de la série des Noirs Columbia; la marque EA donne un noir à reflet verdâtre tandis que la marque WA fournit un noir violacé. Leurs propriétés et leur mode d'emploi ne présentent aucune différence avec ceux des marques connues; leur grande solubilité les rend particulièrement convenables pour la teinture en appareils et pour celle des étoffes sur jigger; elles sont aussi recommandées pour la teinture du jute et du lin. On teint avec ces colorants au bouillon en bain additionné de 20 % de sulfate de soude et 1 % de soude.

Le *Bleu Naphtogène 2R* de la même maison est destiné à être diazoté et développé au β-naphtol; il fournit sur coton un très beau bleu qui avec 6 % de colorant est très foncé.

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	Solution aqueuse additionnée de lessive de soude	Solution aqueuse additionnée de carbonate de soude	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Noir au chrome 6B	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin	Poudre brun-noir	Violet rougeâtre	La solution s'éclaircit, puis précipite	Bleuit	La solution vire légèrement au violet	Violet bleu et rouge
4B	»	»	Rouge brunâtre	»	»	»	»
T	»	»	»	»	»	»	Violet rouge
Noir Columbia WA extra	»	Poudre noire	Brun violet	Précipité	Bleuit	Brunit	Violet bleu
EA extra	»	Poudre brun-noir	»	»	»	»	Violet bleu
Azophloxine 2G	Farbenfabriken Friedr. Bayer et C°	Poudre rouge-violet	Rouge éosine	Pas de changement	Brunit	Brunit très légèrement	Rouge éosine
Bleu ciel Rhoduline 2B	»	Poudre noir verdâtre	Bleu	Pas de changement, puis précipite	Brunit et précipite	Pas de changement	Vert
Noir Diamant PV	»	Poudre noire	Rouge brun	Jaunit légèrement	Jaunit légèrement	Violet bleu	Noir gris
Noir à l'acide 4BL	»	Poudre brun violet	Violet bleu	Bleuit, puis se décolore	Bleuit	Bleuit	Bleu vert et rouge
LD	»	Poudre noire	Violet à reflet bleuâtre	Bleuit	Bleuit	Bleuit	Vert
Noir pour mi laine LS	»	»	Violet bleu	La solution s'éclaircit, puis précipite	Rougit, puis précipite	La solution s'éclaircit	Brun violacé
Para phosphine GG	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre brun jaune	Jaune	Précipite en flocons bruns	Précipite en flocons jaunes	Précipite en flocons jaunes	Jaune fluorescent
Violet anthracène au chrome B	»	Poudre brun violet	Rouge	Jaunit, puis précipite	Jaunit	Vire au violet	Violet rouge
Noir Azo mérinos B	»	Poudre brune	Violet bleu	Rougit	Se décolore	Se décolore	Mélange de diverses colorations
6B	»	»	»	»	»	»	»

TRAVAUX RÉCENTS SUR LE CAOUTCHOUC

Sur la chimie du caoutchouc para.

Par **M. C. Harries**.

(Laboratoire de l'Université de Berlin).

(*Berichte d. D. Ch. G*, 1902, pages 3256 et 4429 (1).

On s'accorde généralement à considérer le caoutchouc para comme un hydrocarbure $(C^{10}H^{16})^x$ de poids moléculaire inconnu, certainement très élevé.

D'après les recherches de C. O. Weber (2), il contiendrait au moins deux doubles liaisons pour chaque groupement $C^{10}H^{16}$. Il fournit en effet des dérivés tétrahalogenés, du type $(C^{10}H^{16}Br^4)^x$.

D'autre part, on sait que le caoutchouc fournit à la distillation sèche de l'isoprène (3), du triméthyléthylène (4), du dipentène et d'autres hydrocarbures à point d'ébullition élevé. Ipatiew (5) a montré que l'isoprène chauffé au-dessus de 300° C : se transforme en dipentène, et plusieurs auteurs prétendent qu'à la longue il se polymérise en reformant du caoutchouc.

De ses études sur les produits d'addition du caoutchouc, Weber a conclu que le caoutchouc devait être rattaché au groupe des terpènes aliphatiques, c'est-à-dire aux hydrocarbures non saturés à chaîne ouverte.

D'autre part, Tilden (6) et Schulz (7) ont obtenu l'isoprène en faisant passer de l'essence de térébenthine à travers un tube chauffé au rouge. La physiologie végétale rendrait assez plausible, une parenté entre le caoutchouc et les terpènes et les faits jusqu'ici connus de l'histoire chimique du caoutchouc n'y contredisent pas formellement. Ainsi parmi les produits de distillation sèche, le dipentène domine de beaucoup, alors que l'isoprène ne se forme qu'en petite proportion ; le dipentène, d'autre part, dérive nettement du pinène. La production du produit tétrabromé de Weber s'expliquerait par la rupture d'un noyau cyclique.

Je dois dire tout de suite que la dernière hypothèse est en contradiction avec les faits que je vais exposer, qui tendent au contraire à justifier l'idée de Weber et à ranger le caoutchouc para au nombre des dérivés terpéniques aliphatiques.

La méthode la plus usitée pour débrouiller la constitution d'un complexe naturel consiste en des oxydations ménagées et successives, par exemple au moyen du permanganate, de l'acide nitrique, etc. Mais le caoutchouc est un corps bien singulier : le permanganate ne l'attaque pour ainsi dire pas, tandis que l'acide nitrique le détruit profondément et le transforme en produits paraissant contenir un noyau aromatique (8). J'ai reconnu, il y a un an environ (9) que l'acide nitreux gazeux brut transforme le caoutchouc en un composé azoté, en apparence facile à purifier ; une voie s'ouvrait pour la décomposition méthodique de la molécule caoutchouc. Je l'ai suivie et je résume ici l'état actuel de mes recherches.

Le premier produit de l'action de l'acide nitreux, en l'absence d'humidité est un nitrosite $(C^{10}H^{16}Az^2O^3)^x$ insoluble dans tous les dissolvants, compris les alcalis ; sa grandeur moléculaire n'a donc pu être déterminée jusqu'ici. Cette circonstance n'a rien qui doive surprendre si l'on se rappelle que divers autres nitrosites, comme le nitrosite de terpène par exemple, sont peu solubles, en particulier dans les lessives alcalines. Ce nitrosite est peut-être identique avec le nitrosite de polyprène décrit par Weber dans une récente communication (10).

Lorsqu'on le met en suspension dans le benzène et qu'on le traite pendant 2 ou 3 jours par un grand excès d'acide nitreux gazeux, ce nitrite se modifie peu à peu (11) : sa couleur, sa solubilité se

(1) En raison de l'intérêt de ce travail, nous en donnons la traduction *in extenso*. Nous résumons à la suite quelques études intéressantes publiées depuis nos dernières revues sur le caoutchouc, la gutta percha ou la balata, dans le *Monit. Scient.* 1902, p. 657 et suivantes.

(2) *Monit. Scient.* 1900, p. 811.

(3) Bouchardat. — *Soc. chim.* [2] 24, p. 112 — (1875). — Tilden. — *Journ. Chem. Soc.*, 45, p. 4 (1884). — Wallach. — *Ann. d. Chem.* 227, p. 295 (1885).

(4) Ipatiew. — *Journ. f. prakt. Chem.* [2] 55, p. 4 (1897).

(5) *Loc. cit.*

(6) *Journ. Chem. Soc.* 45, p. 411 (1884).

(7) *Berichte d. D. Chem. G.* 10, p. 114 (1877).

(8) Ditmar. — *Berichte d. D. Chem. G.* 35, p. 1401 (1902) et *Monit. Scient.* 1902, p. 663.

(9) *Berichte d. D. Chem. G.* 34, p. 2991 (1901) et *Monit. Scient.* 1902 p. 662.

(10) C. O. Weber. — *Berichte d. D. Chem. G.* 35, p. 1947 (1902) et *Monit. Scient.* 1902, *loc. cit.*

(11) J'ai observé des faits analogues avec d'autres nitrosites par exemple le nitrosite de terpinène. La réaction est assez générale comme je pense le montrer dans un prochain mémoire.

modifient ; son poids augmente notablement tandis qu'on observe un dégagement de gaz. Le produit final offre tous les caractères du polynitrosite de caoutchouc que j'ai décrit autrefois et pour la production duquel j'avais admis à tort que la présence d'eau est nécessaire. L'analyse conduit aux proportions $C^{10}H^{15}Az^3O^8$ et la détermination du poids moléculaire à la formule $C^{20}H^{30}Az^6O^{16}$. L'action ultime de l'acide nitreux sur le caoutchouc, ramène donc le complexe C^x à une molécule en C^{20} que je dénomme *nitrosite b.*

Si l'on opère sans précautions spéciales contre l'humidité, on arrive à un corps de composition $C^{10}H^{15}Az^3O^7$ avec poids moléculaire $C^{20}H^{30}Az^6O^{14}$, le *nitrosite c.*

On peut admettre que les nitrosites *b* et *c* de caractères très voisins contiennent encore un squelette carboné de même forme que celui de la molécule caoutchouc. Dans tous les cas on n'a pas encore observé, que je sache, que le squelette d'un hydrocarbure ait subi une modification notable de structure sous l'action oxydante si ménagée de l'acide nitreux, en particulier qu'une chaîne fermée se soit brisée sous cette action.

J'ai décomposé ultérieurement la molécule du *nitrosite b* par l'acide nitrique et par le permanganate. Le premier n'a pas donné de résultats nets. A côté d'acide oxalique on a trouvé un complexe solide, insoluble dans l'eau, $C^{20}H^{31}Az^5O^{14}$ et un acide azoté, huileux que l'on n'a pas obtenu pur pour l'analyse. A noter que le composé solide est très différent de celui que l'on obtient par oxydation directe du caoutchouc au moyen de l'acide nitrique, dont la composition moléculaire est $C^{10}H^{12}Az^2O^6$.

Avec le permanganate, on décompose le *nitrosite b* en une série d'acides gras où dominent les acides succinique et oxalique ; on n'a pu déceler dans ces mélanges aucun acide aromatique. Il demeure donc très vraisemblable que le *nitrosite b* ne contient aucun groupement carboné cyclique, car les produits qu'il fournit sont les mêmes que donne, dans les mêmes circonstances, un carbure à chaîne ouverte, le myrcène $C^{10}H^{16}$ étudié par Power et Kleber (1) et par Semmler (2).

Cette analogie m'a engagé à étudier les produits de polymérisation du myrcène. Ils s'obtiennent aisément soit en abandonnant cet hydrocarbure à lui-même pendant quelques mois, soit en l'exposant pendant plusieurs heures, en tube scellé à des températures voisines de 300°C.

Ces produits se divisent en volatils et en non distillables sans décomposition. Les premiers, bouillant entre 160 et 200° C. sous 12 à 16 millimètres de pression contiennent comme principal constituant le *dimyrcène* $C^{20}H^{32}$. Les *polymyrcènes*, résidu de la distillation, se rapprochent par quelques caractères du caoutchouc, mais ils n'en possèdent pas la structure physique particulière.

En traitant le dimyrcène par l'acide nitreux pendant peu de temps, en présence d'humidité, on obtient un beau nitrosite qui, à mon grand étonnement possède même composition élémentaire, même grandeur moléculaire et mêmes propriétés que le *nitrosite c dérivé du caoutchouc* para, $C^{20}H^{30}Az^6O^{14}$ si bien que je tiens ces corps, provisoirement, comme identiques.

Le polymyrcène donne, dans les mêmes conditions, un nitrosite de compositions centésimale et moléculaire différentes du précédent auquel il ressemble d'ailleurs par l'ensemble de ses propriétés. Il possède la formule $C^{40}H^{56}Az^6O^{18}$ et cristallise très joliment.

J'ai étendu ces recherches à d'autres terpènes, cycliques ou bicycliques.

Le limonène et le dipentène ne sont que peu modifiés par le chauffage en tubes à 300°. Le pinène fournit une sorte de colophane. Aucun de ces produits de polymérisation ne donne en solution benzénique, sous l'action de l'acide nitreux, de produit analogue aux nitrosites précédents.

Par contre, des nitrosites de composition et poids moléculaires voisins de ceux du nitrosite de polymyrcène, se forment lorsqu'on agit sur la fraction résiduelle, non distillée à 300° C. dans un vide de 1/2 millimètre, des produits de distillation sèche du caoutchouc ou des produits de polymérisation de l'isoprène, chauffé à 300° en tubes scellés.

Cet ensemble de faits indique à n'en pas douter, une étroite parenté entre le myrcène, l'isoprène et le caoutchouc. Devons-nous regarder ce dernier comme un hydrocarbure unique ou comme un mélange de polymères à poids moléculaires élevés? C'est là un point que l'expérience actuelle ne permet pas de décider.

L'allure des nitrosites de dimyrcène et de polymyrcène, qui diffèrent entre eux de composition centésimale et de grandeur moléculaire, explique comment l'action de l'acide nitreux sur le caoutchouc para fournit toujours des corps différents de composition et de poids moléculaire. On peut admettre qu'il se forme d'abord en présence d'humidité le polynitrosite $C^{40}H^{56}Az^6O^{18}$ qui se dédouble peu à peu, au contact prolongé de l'acide nitreux et en fixant de l'eau, en deux molécules $C^{20}H^{30}Az^3O^{14}$. Les polynitrosites de la forme $C^{20}H^{30}Az^3O^{14}$ semblent caractéristiques pour les diterpènes aliphatiques et représentent une nouvelle classe de corps.

Si nous admettons l'hypothèse que le caoutchouc appartient à la classe des polyterpènes à chaîne ouverte, comment nous expliquerons-nous la présence du dipentène parmi les produits

(1) *Pharm. Rundschau* (N. F.) 13, p. 60 (1895).
(2) *Berichte d. D. Ch. G.* 34, p. 3122 (1901).

de la distillation sèche du caoutchouc? Je crois que la formation du dipentène est un phénomène secondaire résultant de la polymérisation de l'isoprène ou du diisoprène formés d'abord lors de la décomposition pyrogénée du caoutchouc.

Pour préciser mes idées à ce sujet, j'ai examiné la fraction « riche en dipentène » qui, d'après Bouchardat, représente 2 kilogrammes parmi les produits de distillation de 5 kilogrammes de caoutchouc. Je me suis assuré que cette fraction contient, au maximum, 1/3 de son poids de dipentène. Les produits principaux sont d'autres hydrocarbures de la formule $C^{10}H^{16}$ dont j'ai pu isoler deux individus distincts. L'un d'eux représente peut-être le diisoprène, vainement cherché jusqu'ici par plusieurs expérimentateurs :

$$\begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ \quad\;\; C.\ CH^2.\ CH^2.\ CH : C.\ CH : CH^2 \\ CH^2 \diagup\!\!\diagup \qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

identique ou tout au moins très analogue au myrcène et dont on peut supposer que le caoutchouc dérive par condensation d'un certain nombre de molécules échangeant chacune une double liaison avec une molécule ou un groupement voisin. La grandeur moléculaire de ces carbures est, jusqu'à un certain point, fonction de la température (1).

Cependant comme nous l'avons vu, l'isoprène pur, bouillant à 31° C., ne fournit, par chauffage à 300° en tubes, qu'une petite proportion de dipentène parmi plusieurs autres carbures, dont un terpène $C^{10}H^{16}$ et des polymères à point d'ébullition élevé. Nous devons donc admettre que le dipentène du caoutchouc distillé ne dérive pas directement de l'isoprène mais plutôt du diisoprène ou d'un autre intermédiaire formé transitoirement.

Détail des expériences

Le caoutchouc para, de première qualité, employé à ces recherches a été purifié de la manière suivante : on en met en macération 300 grammes, coupé en menus fragments, avec 15 litres de benzène, dans une atmosphère carbonique. Après une semaine de contact, on sépare la partie dissoute d'avec les parties simplement gonflées au filtre en papier ou en porcelaine. La liqueur trouble est chauffée à l'ébullition et filtrée à chaud dans un nouet garni de matériaux filtrants. On recueille environ 12 litres limpides, on y ajoute 6 litres d'alcool à 96 °/₀ et agite vivement. La plus grande partie du caoutchouc précipité s'agglomère en un coagulum qu'on peut séparer à la palette.

Cette série d'opérations, dissolution dans le benzène et précipitation par l'alcool est reprise encore 2 fois. On a reconnu qu'en moyenne 70 °/₀ du caoutchouc brut entrent en dissolution. Le produit trois fois purifié est séché finalement dans le vide sur de l'acide sulfurique. Les traitements nitreux ont été exécutés sur des dissolutions de ce produit au titre de 11,5 gr. dans 1 litre de benzène desséché.

Décomposition du caoutchouc par les oxydes d'azote, nitrosite $(C^{10}H^{16}Az^2O^3)^x$.

Dans la dissolution ainsi préparée, on envoie un courant d'acide nitreux gazeux, soigneusement desséché sur du chlorure de calcium et de l'anhydride phosphorique. On voit se former peu à peu un précipité colloïdal, vert clair : après une à deux heures, la quantité de précipité paraissant ne plus augmenter, on recueille sur filtre et lave au benzène. Après dessiccation dans le vide sec, la substance, légèrement verdâtre, est en fragments friables. Elle se décompose sans fondre à une température imprécise, vers 80-100° C. Elle est complètement insoluble dans l'éther acétique, l'acétone, l'alcool, l'éther, le benzène et ses analogues de même dans les lessives alcalines. Dans la pyridine et l'aniline il y a dissolution mais avec décomposition, car on ne peut isoler de ces solvants le nitrosite inaltéré. Les données analytiques ne sont pas très précises. On a :

	Trouvé		Calculé pour $C^{10}H^{16}Az^2O^3$
C	54,12 °/₀	55,37 °/₀	56,60 °/₀
H	7,39 »	7,18 »	7,55 »
Az	12,01 »		13,21 »

Action prolongée de l'acide nitreux sur le nitrosite normal. Nitrosite *b*

Lorsqu'au lieu de recueillir le nitrosite, formé comme on vient de le dire, on insiste sur l'action de l'acide nitreux pendant 2 ou 3 jours, à la température ordinaire, on obtient un produit qui est aisément soluble dans l'éther acétique et dans l'acétone et que les alcalis étendus dissolvent en rouge brun. Ce produit réduit à chaud la liqueur de Fehling. Pour le purifier on le redis-

(1) Voir le mémoire de C. Harries sur le succindialdéhyde dans les « Berichte » 1902, p. 1183 et suivantes.

sout trois fois dans l'éther acétique et précipite par l'éther sulfurique absolu. Le produit desséché est en poudre d'un jaune franc, se décomposant sans fondre vers 130°. L'analyse sur des préparations différentes a donné :

	Trouvé I	Trouvé II	Calculé pour $C^{10}H^{15}Az^{3}O^{8}$
C.	39,71 °/₀	40,53 °/₀	39,34 °/₀
H.	5,10 »	5,75 »	4,92 »
Az	13,77 »	13,07 »	13,77 »

Le poids moléculaire déterminé d'après la méthode d'ébullition avec l'appareil Landsberger-Rüber, dans l'acétone, a donné le résultat moyen 568,2, la formule $C^{20}H^{30}Az^{6}O^{16}$ exigeant 600.

Pour cette détermination, comme pour toutes celles dont il sera question plus loin, j'ai employé comme solvants de l'acétone ou de l'acétate de méthyle. Le premier corps a été purifié par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique puis fractionné dans un appareil Le Bel à 15 boules, exactement au 1/20 de degré. L'acétate de méthyle a été fractionné de la même manière.

Oxydation du nitrosite *b* par l'acide nitrique

On porte peu à peu 15 grammes de *nitrosite b* dans 150 grammes d'acide nitrique D = 1,4 légèrement chauffé. La substance se dissout en donnant des écumes et dégageant des vapeurs rouges. On chauffe jusqu'à ce que celles-ci cessent à peu près de se produire puis on verse dans 4 parties d'eau. Les flocons jaunes qui se séparent sont recueillis, lavés, séchés (rendement 4,2 gr.) puis purifiés par plusieurs dissolutions dans l'éther acétique et précipitation par l'éther anhydre. On obtient ainsi une poudre jaune foncé, friable, ressemblant assez au nitrosite *b*. Sa composition serait, d'après la moyenne de plusieurs analyses :

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{31}Az^{5}O^{14}$
C.	42,69	42,48
H.	5,97	5,48
Az	12,45	12,39
Poids moléculaire	591,5 (dans l'acétone)	565

Il dériverait du nitrosite *b* d'après le schéma :

$$C^{20}H^{30}Az^{6}O^{16} - HAzO^{3} + H^{2}O \longrightarrow C^{20}H^{31}Az^{5}O^{14}.$$

Le filtrat acide a été concentré à une température ne dépassant pas 40° C. jusqu'à consistance sirupeuse. On a repris le résidu par l'éther acétique qui laisse insoluble à peu près tout l'acide oxalique. La liqueur abandonne, par évaporation du solvant une huile jaune claire, soluble dans l'eau, se colorant en brun foncé par les alcalis et qui, neutralisée par l'ammoniaque, fournit avec $AzO^{3}Ag$ un sel d'argent jaune, peu soluble.

Cette huile paraît contenir comme produit principal un acide gras nitré ; je n'en ai pas poursuivi l'étude.

Oxydation du nitrosite *b* par le permanganate

On a dissous 7 grammes de nitrosite *b* dans de la potasse étendue et oxydé par 1350 centimètres cubes d'une solution à 2 °/₀ de permanganate, d'abord à froid, ensuite à une température de 60-80° C.

La liqueur séparée par expression du bioxyde de manganèse donne par évaporation un sirop d'où l'on a pu isoler de l'acide oxalique, et de l'acide succinique et moins sûrement de l'acide butyrique. Je continue à étudier ces produits qui pourraient donner quelque aperçu sur les modes de liaisons dans la molécule $C^{10}H^{16}$.

Nitrosite *c*

Si l'on a dissous le caoutchouc para dans du benzène non desséché au préalable et qu'on traite la dissolution par un courant de gaz nitreux brut, non desséché (préparé au moyen d'arsenic et d'acide nitrique *d* = 1,3) on obtient également un nitrosite insoluble qui se modifie, en s'échauffant, par un contact prolongé avec l'acide nitreux. Le produit prend à un moment une consistance huileuse, puis il se concrète, au bout de 3 jours environ, en une masse volumineuse, feuilletée, de couleur jaune d'or. Dans cet état on recueille la substance, lave au benzène (rendement brut 11 grammes pour 5 grammes de caoutchouc) et purifie par trois dissolutions dans l'éther acétique et reprécipitation par l'éther absolu.

Lorsqu'on chauffe cette poudre jaune, elle se décompose sans fondre, à des températures assez variables, comprises entre 130 et 160°. Cette préparation a été recommencée un assez grand nombre de fois et l'on a reconnu qu'en se plaçant toujours dans les mêmes conditions expérimen-

tales, on aboutit à un composé répondant assez exactement à la composition $C^{10}H^{15}Az^3O^7$ avec molécule doublée.

	Trouvé I	Trouvé II	Trouvé III	Calculé pour $C^{20}H^{30}Az^6O^{14}$
C	42,87	42,74	42,78	41,52
H	4,78	5,47	5,31	5,23
Az	14,32	14,20		14,53
Poids moléculaire		651 (dans l'acétone)		578

La substance ne se dissout pas sans altération dans les alcalis ; il se sépare apparemment de l'acide nitreux. De même lorsque l'on chauffe avec de l'alcool amylique ; le composé isolé de cette dissolution possède une composition voisine de $C^{20}H^{28}Az^4O^{12}$. Le *nitrosite c* réduit fortement la liqueur de Fehling, à chaud. Oxydé par l'acide nitrique, il fournit des produits analogues à ceux que donne le *nitrosite b*.

Je n'entreprendrais pas de présenter cette substance comme un individu chimique si mes études sur les dérivés du myrcène ne fournissaient de solides arguments à cette manière de voir.

Polymérisation du myrcène

Le myrcène a été extrait de l'essence de Bay, suivant les indications de Power et de Kléber. Mon produit bouillait entre 60 et 62° sous 13 millimètres de pression, offrant d'ailleurs tous les caractères de celui que décrivent ces auteurs.

Chauffé pendant 4 heures à 300° C. ce carbure fournit une huile épaisse, jaune-verdâtre. On fractionne dans le vide. Sous 13 millimètres de pression, il passe entre 50 et 100° principalement du myrcène non transformé ; puis le thermomètre monte rapidement et un tiers environ du produit distille entre 160 et 200°. Une nouvelle ascension rapide du thermomètre précède la décomposition du polymyrcène résiduel ; on arrête l'opération et laisse refroidir. Le polymyrcène prend à froid une consistance butyreuse « äzhefest », fond lorsqu'on chauffe et se dissout aisément dans le benzène.

La fraction recueillie entre 160-200° est le dimyrcène, huile incolore, à fine odeur de myrcène. Nous l'avons soumis à l'action de l'acide nitreux non desséché, en solution benzénique. Il se forme d'abord une huile rouge épaisse qui, peu à peu se concrète surtout par agitation, ou qui prend aussitôt la forme solide lorsqu'on la dissout dans l'éther acétique et la précipite par l'éther anhydre. Purifié par ce moyen, le nitrosite de dimyrcène est en masse confusément cristallisée, d'un beau jaune. Le point de décomposition est situé exactement à 163° C. Jusqu'ici je n'ai trouvé aucun caractère par où ce corps se distingue du *nitrosite c* du caoutchouc para, sauf, ce qui se comprend d'après les conditions mêmes où s'obtiennent ces composés, que le nitrosite de dimyrcène est un produit plus pur. Les analyses ont donné :

	Trouvé	Calculé pour $(C^{10}H^{15}Az^3O^7)^2$
C	42,10	41,52
H	5,25	5,23
Az	14,35	14,53
Poids moléculaire	516 (dans l'acétone)	578

Le polymyrcène, résidu de la distillation, a donné, par le même procédé un nitrosite de polymyrcène qui ressemble beaucoup extérieurement et par l'ensemble de ses propriétés au composé précédent, avec cette différence qu'il cristallise en tables plus facilement de sa dissolution dans l'éther acétique ; point de décomposition 163°. La composition élémentaire et le poids moléculaire sont cependant fort différents :

	Trouvé	Calculé pour $C^{40}H^{56}Az^6O^{18}$
C	52,83	52,86
H	6,16	6,16
Az	9,59-9,42	9,25
Poids moléculaire	896 (dans l'acétone)	908

Il sera fort intéressant d'établir si ce produit, traité à refus par le gaz nitreux, serait dédoublable en nitrosite de dimyrcène suivant la réaction :

$$C^{40}H^{56}Az^6O^{18} + 3\,Az^2O^3 + 2\,H^2O \longrightarrow 2\,(C^{20}H^{30}Az^6O^{14}).$$

Polymérisation de l'isoprène

Ces essais que j'ai exécutés en commun avec le Dr M. Weiss ont porté sur un carbure (obtenu par distillation sèche du caoutchouc ?) très pur, bouillant à 31° sous la pression ordinaire. Chauffé à 300°, ce carbure ne fournit que peu de dipentène accompagné d'un autre carbure en $C^{10}H^{16}$,

bouillant à 64-66° C. sous 12 millimètres de pression et de produits plus élevés assez analogues aux di et polymyrcènes, donnant, comme ceux-ci, de beaux nitrosites dont les températures de décomposition se rapprochent de 163° C. Le détail de ces essais fera l'objet d'une publication ultérieure.

Oxydation directe du caoutchouc par l'acide nitrique

Mes expériences confirment les résultats publiés par Ditmar (1). La composition élémentaire et la grandeur moléculaire conduisent à la formule : $C^{10}H^{12}Az^2O^6$. Le petit nombre d'atomes d'hydrogène rend probable l'existence d'un noyau cyclique dans cette combinaison qui pourrait bien être un acide dihydro ou tétrahydrocuminique. Ce corps cependant ne forme qu'une fraction assez faible en poids des produits de l'action de l'acide nitrique sur le caoutchouc. Si l'on concentre dans le vide les eaux d'où s'est séparé cet acide, on obtient une huile jaune d'où l'on isole, par l'éther acétique, tout l'acide oxalique. Celui-ci représente environ 2 atomes de C pour l'unité moléculaire $C^{10}H^{16}$. Le composé laissé par évaporation du solvant est un acide huileux, soluble en brun dans les alcalis, relativement peu soluble dans l'eau, lorsqu'il est à peu près débarrassé d'acide nitrique. Neutralisé par l'ammoniaque, on l'a transformé en sel d'argent, peu soluble, de belle couleur jaune. Les analyses des diverses fractions sont assez concordantes ; on a par exemple :

	Fraction II	Fraction III
Ag	42,72	43,15
C	23,67	24,05
H	2,60	2,27
Az	4,6	4,99

ce qui conduit approximativement à une formule $C^6H^8AzO^5Ag$. L'étude de ces sels sera complétée.

Étude des produits de la distillation sèche du caoutchouc

La fraction « dipentène » des produits de distillation sèche, à la pression ordinaire du caoutchouc para, fraction bouillant entre 150 et 200°, a été soigneusement déphlegmée sous une pression de 15 à 16 millimètres. On l'a séparée en 4 fractions bouillant entre 50 et 60° — 60 et 65° — 65 et 70°, enfin 70 à 80°. Les fractions intermédiaires ont été redistillées et l'on a obtenu finalement trois produits, les deux premiers à peu près débarrassés de dipentène, le dernier presqu'entièrement formé par ce carbure.

Fraction I. — Séchée sur du sodium, elle bout, sous 761 millimètres à 147-150° — huile incolore, d'odeur agréable.

D à 20°,5	= 0,8286
$n_{(D)}$ 20°,5	= 1,4962
Réfraction moléculaire	= 45,24
Calculé pour $C^{10}H^{16}$ (2 /=)	= 44,92
Calculé pour $C^{10}H^{16}$ (3 /=)	= 46,94

	Trouvé	Calcul pour $C^{10}H^{16}$
Analyse : C	87,15	88,23
H	12,11	11,77

Fraction II. — Séchée sur sodium, elle bout sous la pression ordinaire entre 168 et 169° — huile incolore à odeur de dipentène. Ne fournit pas comme ce dernier un tétrabromure. Ne donne pas de nitrosite de terpinène. Donne avec le brome une coloration violette caractéristique.

D à 20°	= 0,8309
$n_{(D)}$ 20°	= 1,46856
Réfraction moléculaire	= 45,54

	Trouvé	Calcul
Analyse : C	87,58	88,23
H	12,06	11,77

Ces fractions paraissent contenir un terpène particulier dont mes collaborateurs et moi nous proposons de poursuivre l'étude.

(1) *Mon. scient.*, 1902, p. 663.

Sur la Chimie du Caoutchouc para (2e Mémoire)

Par **M. C. Harries**

(*Berichte d. D. Ch. Ges.*, 1902, p. 4429)

Depuis mon premier mémoire sur ce sujet, j'ai perfectionné notablement la préparation des dérivés nitreux du caoutchouc para. Quelques-unes de mes précédentes données sur ces corps ont pu être rectifiées ou précisées.

Ainsi j'ai dit que le traitement à refus du caoutchouc par l'acide nitreux non particulièrement desséché, conduit à un *nitrosite c* $(C^{10}H^{15}Az^3O^7)^2$; mais les conditions de formation de ce corps n'étaient pas bien établies et la réussite de sa préparation demeurait hasardeuse. En suivant le procédé ci-après, on obtient à coup-sûr un produit de composition constante et la formule $(C^{10}H^{15}Az^3O^7)^2$ est confirmée, je le pense, de façon définitive.

Nitrosite C. — On dissout 5 grammes de caoutchouc para, purifié, dans 200 centimètres cubes de benzène, et, le jour suivant, on dirige dans la liqueur un rapide courant de gaz nitreux. Après un second jour de repos, le produit jaune, friable, se montre entièrement soluble dans l'éther acétique. On recueille, exprime, lave au benzène et reprend par environ 50 centimètres cubes d'éther acétique. Cette dissolution est traitée, à la température ordinaire, par le gaz nitreux jusqu'à saturation. En général l'action est complète après 24 heures de repos. On évapore la majeure partie du solvant dans le vide en ne chauffant pas au-delà de 30° C. et la liqueur concentrée est versée dans 400 centimètres cubes d'éther absolu.

Je me suis assuré par de nombreux fractionnements contrôlés par l'analyse, que le produit ainsi préparé est homogène. La purification par trois redissolutions dans l'éther acétique et précipitations par l'éther absolu donne un composé dont voici les caractères analytiques moyens :

	Trouvé	Calculé pour $(C^{10}H^{15}Az^3O^7)^2$
C	40,65-40,56	41,52
H	5,71- 5,58	5,19
Az	14,58	14,53
Poids moléculaire	561,5 (acétone)	578

Le rendement pour 5 grammes de caoutchouc est compris entre 8 et 9 grammes de produit pur. Je n'ai rien à ajouter d'ailleurs à la description que j'en ai donnée d'autre part.

J'ai dit précédemment que la première action de l'acide nitreux, soigneusement desséché, sur le caoutchouc, donne naissance à un corps ayant la composition d'un nitrosite normal $(C^{10}H^{16}Az^2O^3)^x$ — tout à fait insoluble dans les solvants habituels. Au contact prolongé avec un excès de gaz nitreux, ce composé se dédoublerait suivant le schéma :

$$\frac{x}{2}\,(C^{10}H^{15}Az^3O^8)^2.$$

Cette description est à rectifier. J'ai vérifié que si l'on emploie de l'acide nitreux, préparé au moyen d'acide nitrique et d'anhydride arsénieux, desséché sur de l'anhydride phosphorique, il se produit d'abord le nitrite insoluble $C^{10}H^{16}Az^2O^3$. Si on le laisse en contact pendant 1 jour avec la solution benzénique d'acide nitreux, ce corps passe à l'état soluble. Si, au contraire, on le recueille, dès sa formation, et qu'on le traite de la façon décrite plus haut pour le précipité par les 400 centimètres cubes d'éther anhydre, c'est-à-dire qu'on le mette en suspension dans l'éther acétique sec chargé de gaz nitreux également séché avec soin sur l'anhydride phosphorique on obtient, après évaporation partielle du solvant et précipitation par l'éther anhydre un corps *identique au nitrosite c.* Ce procédé fournit même plus facilement un produit pur.

Après trois redissolutions et précipitations, ce nitrosite montre un point de décomposition net entre 158 et 162°, c'est-à-dire dans les mêmes limites où se décompose le nitrosite de dimyrcène. L'analyse a donné :

	Trouvé	Calculé pour $(C^{10}H^{15}Az^3O^7)^2$
C	41,85	41,52
H	5,37	5,19
Az	14,64	14,53

L'existence du *nitrosite b* de formule $(C^{10}H^{15}Az^3O^8)^2$ précédemment décrit, n'est donc pas confirmée du moins en tant que produit direct de l'acide nitreux anhydre sur le caoutchouc. Je m'étais servi, dans mes premières expériences, d'un jeu d'éprouvettes à dessécher contenant du chlorure de calcium et de l'anhydre phosphorique. Or, d'après Mauthner et Suida [1], l'acide nitreux brut en passant sur du chlorure de calcium donne du chlorure de nitrosyle. Ce dernier

(1) Recherches sur le chlorure de cholestéryle, *Monatsh. f. Chem.* 15, p. 107 (1894).

a pu, dans mes préparations, oxyder $C^{10}H^{15}Az^3O^7$ et $C^{10}H^{15}Az^3O^8$. Dans tous les cas, je me suis assuré que mon produit oxydé ne contient pas de chlore. Je me propose de l'examiner à nouveau.

Il demeure établi par ces expériences que le caoutchouc para $(C^{10}H^{16})^x$ traité dans les conditions indiquées ne conduit qu'à un seul produit nitrosé $\frac{x}{2}(C^{10}H^{15}Az^3O^7)^2$ qui, selon toutes apparences, est identique avec le dérivé nitrosé d'un diterpène aliphatique, le nitrosite de dimyrcène.

Cette division de la grosse molécule relativement simple, rappelle la transformation de la cellulose en sucre de raisin.

Dans un prochain mémoire je décrirai les nouvelles expériences que le Dr A. Bibergeil et moi, avons faites sur le dimyrcène.

Sur les méthodes d'essai de la gutta-percha

Par MM. les Dr **Ed. Marckwald** et **Fritz Frank**

(*Zeitschr. f. ang. Chemie*, 1902, p. 1 029. Egalement publié dans *Gummi Zeitg.*, octobre, 1902, p. 89) (Extrait)

Les données qu'on rencontre dans la littérature chimique sur les propriétés et l'essai de la gutta-percha sont assez nombreuses; mais elles sont imprécises et peu concordantes.

C'est ainsi que, d'après Payen (1) l'éther ne dissout qu'une partie de la gutta, tandis que Arppl (2) a observé une dissolution complète lorsque l'éther est anhydre et débarassé d'alcool; l'éther alcoolique laisse des parties non dissoutes. Plus récemment Obach (3) donne la gutta-percha, ou du moins la partie hydrocarbonée du produit naturel, la vraie gutta-percha comme entièrement insoluble dans l'éther qui ne dissoudrait que les résines albane et fluavile.

Les ouvrages spéciaux fourmillent de contradictions de ce genre.

Comme méthodes d'essai proprement dites, nous signalerons celle de Henriquès qui dissout les résines par extraction à l'éther, l'éther de pétrole ou l'acétone et les pèse directement en évaporant le solvant ou indirectement par perte de poids de la gutta extraite. Il reprend ensuite celle-ci par le sulfure de carbone ou le chloroforme, filtre, distille et sèche dans le vide.

Le procédé d'Obach ne diffère pas du précédent : Les matériaux, secs et convenablement divisés, sont extraits à l'éther ou la ligroïne. On détermine les résines par la perte de poids de la substance séchée à poids constant ou par pesée directe après évaporation du solvant. On dissout la gutta du résidu par CS^2 ou CCl^3H, sépare les détritus organiques et autres impuretés par le filtre, concentre de nouveau et précipite la gutta par l'alcool.

H. Borntraeger (4) a proposé une méthode de tous points semblable aux précédentes.

Ayant eu, dans ces derniers mois, à faire un grand nombre d'analyses de gutta pour lesquelles une bonne concordance de résultats était nécessaire et ayant constaté que nous obtenions au contraire des écarts notables d'un essai à l'autre, en appliquant les méthodes connues, nous avons cherché un procédé plus précis. Ce sont les résultats de cette étude que nous allons exposer.

Nous avons reconnu que les procédés Henriquès et Obach pèchent surtout par l'extraction des résines. Si l'on opère par macération à froid, les résines sont toujours incomplètement dissoutes. Si l'on agit à chaud, dans un Soxhlet, avec l'acétone, les filaments de gutta divisés aussi finement que possible se réagglomèrent bientôt en un paquet que le solvant ne pénètre plus ; avec l'éther de pétrole ou l'éther, l'extraction ne se borne pas aux résines mais une portion de gutta variable est entraînée par le solvant.

La seconde opération, dissolution dans CS^2 ou CCl^3H du résidu de l'extraction préalable, filtrage et précipitation par l'alcool, n'est pas de réalisation facile. Si l'on opère avec CS^2, la grande volatilité du solvant complique les manipulations. Avec le chloroforme il faut un poids de solvant considérable pour arriver à une solution assez fluide pour bien filtrer.

Après avoir, suivant les procédés connus, déterminé la teneur en eau de la substance à analyser, nous avons opéré comme il suit.

A. *Dissolution dans le chloroforme. Précipitation par l'acétone*

Environ 2 grammes de gutta sèche sont dissous dans 15 centimètres cubes de chloroforme et la dissolution clarifiée est versée à peu à peu, en remuant, dans 75 centimètres cubes d'acétone contenue dans un Erlenmeyer taré. La gutta se sépare à l'état de volumineux précipité poreux

---

(1) *Comptes rendus*, 35, p. 109.
(2) *Dingl. polytech. J.*, 121, p. 442.
(3) « La gutta-percha », 1899, p. 25.
(4) *Gummi Zeitung*, 1899, p. 631.

que l'on recueille et lave très facilement. Les résines et graisses demeurent dissoutes, les impuretés mécaniques restant en suspension. On décante dans un vase également taré, lave la gutta à l'acétone et réunit toutes les liqueurs.

La gutta est séchée à 100° et pesée ainsi que les résines d'autre part.

Si l'on veut peser les impuretés insolubles, par exemple dans l'essai d'une gutta brute, on filtre sur papier taré.

On observera qu'il ne faut pas verser la solution acétonique dans le chloroforme car, dans ce cas, la gutta se sépare en masse compacte retenant des résines que les lavages ultérieurs n'éliminent pas en totalité. Les erreurs qui en résultent vont jusqu'à 5 %.

On se sert avantageusement pour précipiter la gutta de vases à col étroit; ils permettent de séparer plus aisément et plus exactement, par décantation le gâteau de gutta d'avec les liquides de lavage Si un flocon de gutta échappait cependant, on le reprendrait sur le filtre, après la fin des lavages, au moyen de toluène chaud; la solution toluénique est plus facile à filtrer que la chloroformique. On réunirait cette dissolution à la masse principale de gutta avant d'évaporer. Ce procédé permet d'exécuter en une journée plusieurs dosages complets.

B. *Dissolution dans le chloroforme. Précipitation par l'alcool*

On a opéré comme en A. La fraction résines s'est toujours trouvée trop faible de quelques pour cent. Nous avons reconnu que cela est dû à ce qu'une partie des résines de la gutta n'est pas soluble dans l'alcool froid comme l'a déjà signalé Payen. A chaud on arrive à de meilleurs résultats; mais l'opération est plus longue et moins commode.

C. *Dissolution dans le chloroforme. Précipitation par l'éther*

On dissout 2 grammes de gutta sèche dans environ 10 centimètres cubes de chloroforme. Cette quantité suffit ici parce qu'on ajoute ensuite l'éther à la solution chloroformique et non inversement comme dans le cas A. Les premières portions d'éther fluidifient la liqueur avant qu'il y ait précipitation. On ajoute donc peu à peu 100 centimètres cubes d'éther. La liqueur reste d'abord limpide, puis, après 1 heure environ, la gutta commence à se séparer en une masse volumineuse, blanche, qui emplit tout le vase. La précipitation est achevée après 24 heures environ. On filtre dans un matras taré en lavant sur filtre; on agite la bouillie dans le filtre au moyen d'un agitateur épais, remuant à chaque fois jusqu'à ce qu'il ne coule plus de liqueur avant d'ajouter une nouvelle portion d'éther de lavage.

Les liqueurs réunies sont évaporées et le résidu de résines est séché à 100° et pesé.

La bouillie de gutta reprend, en se concrètant par dessiccation, un aspect normal et peut être séparée quantitativement du filtre ou pesée avec celui-ci s'il a été taré au préalable.

Si l'on opère sur une gutta brute dont on ait à peser les impuretés insolubles, on reprend le gâteau de gutta par le toluène chaud, passe sur filtre taré, etc.

La proportion d'éther indiquée pour la précipitation ne peut pas être diminuée sans inconvénients : la séparation de la gutta resterait incomplète et s'effectuerait lentement. Ainsi avec 75 centimètres cubes éther au lieu de 100 centimètres cubes, on a obtenu 3 % en moins. Avec 50 c. c. seulement, la précipitation ne commence qu'après 48 heures environ et elle est inachevée après 6 jours.

D. *Dissolution dans l'éther de pétrole*

Dans un petit matras on chauffe pendant 1 heure au refrigérant à reflux 1 gramme de substanche sèche avec 100 centimètres cubes d'éther de pétrole bouillant à 35-50° C. Au bout de ce temps la dissolution est complète; mais après refroidissement, la gutta se sépare peu à peu en masse volumineuse blanche, emplissant toute la liqueur.

Après 24 heures on peut considérer la précipitation comme complète; on filtre et achève comme en C.

Voici quelques analyses prises entre beaucoup :

1° *Gutta épurée de bonne qualité*

Procédé	A	B	C	D
Gutta	80,21	85,90	79,23	78,55
Résine (par différence)	19,79	14,10	20,77	21,45
	100,00	100,00	100,00	100,00

2° *Gutta brute, très chargée de résines*

Procédé	A	B	C	D
Gutta	46,41	48,61	45,82	46,10
Résine (par différence)	53,59	51,39	54,18	53,90
	100,00	100,00	100,00	100,00

On voit que les méthodes A, C et D donnent des résultats très suffisamment concordants. Pour des raisons de commodité et d'économie de solvant, nous donnons la préférence au procédé I que nous recommandons à l'attention de nos confrères. Nous conseillons autant que possible de sécher les précipités de gutta dans le vide à une température ne dépassant pas 50 à 60°; mais, à défaut d'un appareil à cet effet, on sèchera comme nous l'avons dit, dans l'étuve à 100°.

(Laboratoire du Dr Henriques).

Sur un cas remarquable de polymérisation du di-isopropényle (diméthyl 2-3 butadiène 1-3)

Par **M. J. Kondakow**

Journal f. prakt. Chem, N. F. 64, p. 109 (1901)

L'auteur a signalé précédemment un cas de polymérisation du diméthyl 2-3 butadiène 1-3 sous l'influence de la potasse alcoolique (1).

J'ai observé récemment un autre cas de polymérisation spontanée du même hydrocarbure. En février 1900 j'ai scellé deux tubes de 50 centimètres cubes environ, contenant chacun 20 grammes de di-isopropényle. Le produit de l'un des tubes avait été traité par la potasse alcoolique à 130° C; il bouillait vers 69-69°5 à 754 millimètres. L'autre produit, préparé en partant de la pinacone, distillait sur sodium entre 69,5-70° C.

Les deux tubes ont été abandonnés au jour diffus du laboratoire jusqu'en février de cette année (1901). Je les ai trouvés à cette époque remplis d'une masse blanche spongieuse, emplissant exactement toute la capacité des tubes. En ouvrant ceux-ci, on n'a observé ni pression, ni vide; on n'y a retrouvé non plus aucune trace du carbure initial. Celui-ci s'est transformé en un produit amorphe, sans odeur ni goût, élastique comme le caoutchouc et donnant la même impression lorsqu'on le mâche.

Il paraît inaltérable à l'air, insoluble dans le benzène, la ligroïne, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acétone, l'éther, l'alcool, l'essence de térébenthine.

Il se gonfle seulement dans le benzène. Ces propriétés à l'égard des solvants le distinguent du caoutchouc et le différencient aussi du polymère précédemment décrit (2).

Occupé par d'autres travaux, je n'ai pas eu l'occasion de poursuivre l'étude de ce produit curieux, de préciser les conditions de sa formation et d'examiner ses propriétés chimiques. J'ai seulement constaté qu'il réagit avec le brome en dégageant du gaz bromhydrique.

---

(1) Le di-isopropényle étant :

$$CH^2 = \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH^2$$

est l'homologue le plus simple de l'isoprène.

$$CH^2 = \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = CH^2$$

Le cas de polymérisation indiqué par Kondakow est donc extrêmement intéressant au point de vue des tentatives de caoutchouc synthétique.

(2) Même Journal, 62, p. 176 (1900).

ÉLECTROCHIMIE

L'électrolyse de la soude et de la potasse en fusion

Par MM. **M. Leblanc** et **J. Brode**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, 1902, p. 697)

Première communication : l'électrolyse de la soude en fusion

I. Introduction

On n'a pas encore exposé clairement les phénomènes de l'électrolyse de la soude en fusion. Cependant le brevet de Castner (brevet allemand 58121 du 28 août 1890), qui le premier a montré la possibilité de préparer en grand le sodium, est connu depuis plus de onze ans. Aujourd'hui le sodium métallique est préparé uniquement par électrolyse de la soude et cela principalement d'après le brevet de Castner et d'après celui de la Société anonyme de l'industrie de l'aluminium à Neuhausen (brevet allemand 96672 du 15, Mars 1896).

Dans son brevet, Castner s'exprime comme il suit : « quand un courant électrique convenable traverse un alcali caustique fondu maintenu à une température aussi basse que possible, l'eau que contient l'alcali est décomposée en ses éléments, hydrogène et oxygène. Au pôle négatif il se forme de l'hydrogène et le métal alcalin ou le métal alcalin seul. Au pôle positif il se forme de l'eau et de l'oxygène ou de l'oxygène seul. Dans l'appareil décrit, le métal alcalin (beaucoup moins dense que l'alcali caustique s'élève avec l'hydrogène contre l'électrode négative... ».

La façon dont s'exprime Castner laisse beaucoup à désirer au point de vue de la clarté. Il évite évidemment de donner une opinion précise et ne décide pas s'il se dégage de l'oxygène à l'électrode positive et du sodium et de l'hydrogène à l'électrode négative ou s'il se produit de l'eau et de l'oxygène au pôle positif et du sodium seul au pôle négatif.

De même les phénomènes décrits par Castner lorsque l'électrolyse a lieu à une température notablement supérieure au point de fusion de l'alcali ne sont pas, sans autre donnée, faciles à comprendre. Il écrit en effet : « aux températures qui correspondent au point de fusion, la soude caustique et le carbonate de soude absorbent, au cours de l'électrolyse, le métal alcalin et l'oxygène et cela jusqu'à un certain point. Même une faible élévation de température fait croître rapidement ce pouvoir absorbant, si bien qu'enfin, à une température plus élevée les produits de l'électrolyse sont absorbés aussi rapidement qu'ils se forment, de telle sorte que la décomposition est pratiquement nulle ».

Ainsi Castner constate qu'on n'observe plus de décomposition à haute température et qu'ainsi tout dégagement gazeux cesse. Il en trouve la raison dans la rapide absorption des produits de l'électrolyse.

Mais on ne comprend pas sans autre explication, la disparition de l'hydrogène, qu'il se produise d'une façon primaire à la cathode ou d'une façon secondaire à l'anode. On n'admettra pas facilement que la masse fondue absorbe aussi l'hydrogène. L'absorption colossale de l'oxygène demande aussi une explication.

Avant Castner, Davy et Janeczek seuls, à notre connaissance, se sont occupés d'une façon un peu approfondie de ces phénomènes.

Davy écrit ce qui suit : Dans toutes les décompositions de corps composés que j'ai observé jusqu'ici, les bases combustibles se formaient à la surface de l'électrode négative, tandis que l'oxygène se dégageait ou prenait une combinaison à l'électrode positive. On avait donc tout lieu de supposer qu'il en serait de même pour les alcalis.

J'ai effectué plusieurs expériences avec un appareil renfermant du mercure et dont l'air avait été chassé, pour prouver qu'il en était bien ainsi. Lorsqu'on enferme dans un tube de verre muni de deux fils de platine de la soude ou de la potasse solide, mais ayant absorbé suffisamment d'humidité atmosphérique pour être devenue conductrice et qu'on fait passer le courant électrique, il se produit une nouvelle substance à l'électrode négative Le gaz qui se dégage à l'électrode positive est de l'oxygène pur comme je m'en suis assuré par des essais minutieux. A l'électrode négative il ne se dégage pas de gaz à moins qu'il n'y ait de l'eau en excès ». Plus loin, Davy étudie encore le rôle de l'eau : « D'après les résultats analytiques, les seuls corps en présence étaient l'alcali et un peu d'humidité. Celle-ci semble participer d'une façon importante au phénomène, en rendant conductrice la surface de l'alcali. Les nouvelles substances se forment dès que la partie interne et sèche commence à fondre et il se produit une explosion chaque fois qu'à travers l'alcali fondu elles arrivent à la surface chaude et humide. On ne peut les obtenir avec les alcalis cristallisés qui renferment toujours beaucoup d'eau. Enfin le traitement électrique de la potasse au rouge qui alors ne renferme pas d'eau en quantité appréciable, montre que la production de ces substances est indépendante de la présence de l'eau ».

Comme produits de l'électrolyse, Davy n'a constaté que le métal alcalin et l'oxygène. Il est étonnant qu'il n'ait pas observé la présence d'hydrogène puisque, comme il le dit expressément, l'alcali était humide et qu'il se produisait une explosion chaque fois que le métal arrivait à la surface Il semblerait plutôt que l'explosion provint de la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène existant et qu'il se soit formé de l'eau. En admettant que les choses se soient passées ainsi, il se serait bien produit de l'hydrogène et seules des circonstances spéciales auraient empêché la constatation de sa présence. Alors la

question se pose de nouveau. L'hydrogène provient-il de l'eau ou de l'alcali, est-il primaire ou secondaire ? Les expériences de Davy ne nous renseignent pas sur ce point.

Janeczek (*Berl. Ber.*, **8**, 108, 1875) indique qu'il a électrolysé pendant un temps assez long de la potasse anhydre fondue dans un tube d'argent fermé et qu'il a analysé les produits gazeux formés. Il trouva, en contradiction avec Davy, de l'oxygène et de l'hydrogène et remarqua en outre qu'il se condensait des vapeurs d'eau. Il en conclut que les ions $\overline{OH}$ sont déchargés à l'anode en donnant de l'oxygène et de l'eau et il attribua la formation d'hydrogène à l'action du métal sur l'alcali, évidemment d'après une réaction du genre :

$$KOH + K = K^2O + H.$$

On déduit de là que la potasse fondue renferme une assez forte proportion d'ions $\overset{+}{H}$; ceux-ci pourraient donc être déchargés à la cathode d'une façon primaire. Signalons déjà maintenant que les essais de Janeczek ni ses conclusions ne sont inattaquables.

Il existe encore quelques observations plus récentes sur l'électrolyse des alcalis : Borchers (*Elektrométallurgie*, 2e édit., p. 58) parlant de la matière première très coûteuse (la soude) dit qu'il se forme du métal et de l'hydrogène. Ostwald *Grundlinein der Anorg. Ch.*, p. 430) écrit : A l'anode il se forme de l'oxygène, à la cathode du métal et de l'hydrogène.

Dans l'état actuel de la question il nous a semblé qu'il valait la peine d'instituer de nouveaux essais pour arriver à éclaircir ces phénomènes.

II. Détermination des potentiels de décomposition dans la soude fondue [1]

a) *Détermination de la polarisation totale des deux électrodes.* — Nous avons tout d'abord effectué la détermination des potentiels de décomposition d'après la méthode de Le Blanc (*Zeits. Phys. Ch.*, **8**, 299). On fermait un ou deux accumulateurs sur un fil de constantan de 10 ohms de résistance. Un contact mobile sur ce fil permettait de choisir la tension qu'on voulait appliquer aux bornes de l'électrolyseur. Dans le même circuit se trouvait encore un galvanomètre d'Arsonval, de Kaiser et Schmidt, dont la résistance était de 105 ω. Sa sensibilité étant beaucoup trop grande, il était convenablement shunté. On remplaça ultérieurement ce galvanomètre par un ampéremètre apériodique de Siemens. Pour mesurer exactement les tensions, on couplait directement sur les électrodes un voltmètre Siemens de 292,8 ω de résistance. On tenait compte du courant passant dans le voltmètre. Quant à la chute de potentiel dans l'électrolyte même, entre les électrodes, les essais préliminaires montrèrent qu'elle était négligeable. Ses électrodes étaient constituées par des fils de nickel de 2 millimètres de diamètre qui plongeaient de 2 centimètres environ dans la masse fondue et étaient distants l'un de l'autre de 7 centimètres environ.

Contrairement à l'opinion de Sacher le nickel constitue un matériel excellent pour les électrodes, il n'est attaqué d'une manière sensible ni comme cathode, ni comme anode. Nous nous sommes convaincus de ce fait par deux expériences.

On se servit une fois de deux électrodes de nickel de 6 centimètres carrés de surface unilatérale pour électrolyser, pendant deux heures, de la soude caustique avec une intensité de courant de 1,5 ampère, soit à basse densité. L'anode se recouvrit d'un enduit noir et les deux électrodes ne varièrent de poids que de 2 milligrammes. Nous employâmes alors deux fils de 2 millimètres de diamètre, plongeant de 2 centimètres dans l'électrolyte ; les deux électrodes étaient distantes de 2 centimètres ; la tension aux bornes était égale à 3,5 volts, l'intensité à 3 ampères. L'expérience dura 2 heures à la température de 340°. Les variations de poids restèrent comprises dans les erreurs d'expérience : l'anode avait perdu 0,5 milligramme ; la cathode avait augmenté de 1 milligramme.

Comme récipient, on employait un creuset de nickel haut de 8 centimètres et renfermant environ 500 grammes NaOH. Il était plongé dans un bain de nitrates (mélange de nitrate de sodium et de potassium) qui permettait d'obtenir une température suffisamment constante.

Nous donnons ci-après quelques séries de mesures. Nous avons indiqué la différence de potentiel entre les deux électrodes en volts et l'intensité correspondante en millièmes d'ampère. Celle ci était lue 1/2 minute après l'établissement du nouveau potentiel. Des expériences spéciales nous ont permis de confirmer l'observation suivante qui a déjà été faite (Bosc. *Zeits. f. Elek.*, **5**, 154) : A partir de lectures correspondantes faites au bout de temps différents après l'établissement de chaque force électromotrice (e), on obtient toujours des courbes analogues qui sont reportées seulement perpendiculairement à l'axe des e et qui, pour les mêmes valeurs de e donnent toujours le point d'inflexion correspondant à la décomposition de l'électrolyte.

La soude employée était le « Natrium hydricum depuratum » en morceaux du commerce. Il contenait un peu d'humidité et était fondu tel quel.

On mesurait les températures en plongeant dans la masse fondue un thermomètre placé dans une gaîne de fer. On a négligé comme trop incertaine la correction de la tige émergente. Les valeurs données sont donc, en général, un peu trop basses, ce qui est sans importance, la connaissance approximative de la température étant suffisante.

---

(1) Nous avions presque achevé nos mesures de potentiels de décomposition lorsque parut un travail de Sacher (*Zeits. Anorg. Ch.*, **28**, 385) sur le même sujet. Les résultats de Sacher concordent, au moins en partie avec les nôtres. Mais les divergences aussi sont nombreuses, surtout dans l'explication des résultats.

TABLEAU I

Température de 330°-340°

En montant		En montant		En descendant		En descendant	
Volts	Milli-amp.	Volts	Milli-amp.	Volts	Milli-amp.	Volts	Milli-amp.
0,80	7,5 quelques	1,30	9,7	1,70	173,0	1,20	3,6
0,90	9,5 oscilla-	1,40	38,3	1,60	144,0	1,10	3,6
1,00	4,5 tions.	1,50	107,5	1,50	92,0	1,00	3,0
1,10	4,2	1,60	158,0	1,40	37,5	0,90	2,3
1,20	4,4	1,70	173,0	1,30	8,6		

En montant							
Volts	Milli amp.	Volts	Milli amp.	Volts	Milli-amp.	Volts	Milli-amp.
1,00	3,3	1,20	6,1	1,30	8,9	1,40	32,1
1,10	5,2	1,25	6,5	1,35	17,3	1,50	58,0

Dans tous les essais on reconnait avec une grande netteté que le potentiel de décomposition est de 1,30 volt. On pourrait fixer sans doute encore plus exactement ce point, mais c'était inutile dans notre cas.

Nous avons remarqué avec surprise un dégagement assez considérable d'hydrogène à la cathode à la tension de 1 volt ; l'oxygène, au contraire n'apparaissait qu'entre 1,30 et 1,40 volts. En outre on constate que le courant qui traverse l'électrolyte au-dessous de 1,30 volts n'est pas négligeable. Pour les solutions alcalines le courant est, dans ces conditions, pour ainsi dire nul. Les circonstances nous ont conduit à effectuer une nouvelle série de déterminations à des potentiels plus bas. Les résultats sont consignés dans le tableau II :

TABLEAU II

Température : 330°-340°

Volts		Milli-ampères		Milli-ampères
0,20		0		
0,30		0		
0,40		4,0 Dégagement net de H^2		
0,50	Au bout de 1/2 minute.	8,5	Au bout de 1 minute.	7,5
0,60	» » .	17,0	» » .	16,0
0,70	» » .	29,0	» » .	28,5
0,80	» » .	55,0	» » .	25,0
0,90	» » .	35,0	» » .	32,0
1,00	» » .	48,0		
1,10	Lecture immédiate . .	75,0	» » .	29,0
1,20	Au bout de 1/2 minute.	30,5	» » .	30,0
1,30	Pas de dégagement de O^2		» » .	25,0
1,40	Vif » »		» » .	40,0
1,50			» » .	95,5
1,60			» » .	222,5

Comme on le voit, les indications du galvanomètre sont irrégulières, il se produit des variations brusques de courant et le fait qu'il se dégage de l'hydrogène déjà à 0,4 volt permet de conclure qu'il se produit à ce moment une réaction de quelque importance. Néanmoins on ne trouve pas de potentiel de décomposition net au-dessous de 1 volt. Au-dessus de 1 volt on retrouve le potentiel déjà observé, compris entre 1,30 et 1,40 volts.

Quelle est donc la réaction qui se produit au-dessous de 1,3 volt ? Les impuretés de la soude, qui exercent une influence dépolarisante sur l'anode, ne pouvaient-elles jouer un rôle ? Nous avions notamment observé qu'avec certains échantillons de soude on n'observait pas ces phénomènes. Pour élucider ce point on fit un essai à part, avec de la soude absolument pure préparée par Merck à partir du sodium. Le résultat fut le suivant :

TABLEAU III

Température : 330°-340°

Volts	Milli ampères	Volts	Milli-ampères
0,2	0	1,2	10
0,4	1	1,3	40 tombant à 20 dégagement net de H^2
0,6	0	1,4	66 » » de O^2
0,8	1	1,5	114
1,0	2	1,6	141
1,1	3		

Comme on pouvait s'y attendre, l'intensité du courant au-dessous de 1 volt devient presque nulle. Le dégagement d'hydrogène n'a lieu qu'à 1,3 volts. Nous pouvons donc dire que c'est à ce potentiel que se forme le gaz tonnant et qu'au dessous de cette valeur il ne se produit pas de réaction.

Il s'agissait dès lors de savoir si, en augmentant la force électromotrice, la courbe de l'intensité du courant ne présenterait pas un nouveau point d'inflexion correspondant à la décharge des ions $\overset{+}{Na}$. C'est ce que l'expérience a montré.

TABLEAU IV

Température : 330°-340°

En montant		En montant		En descendant		En descendant	
Volts	Milli-amp.	Volts	Milli-amp.	Volts	Milli amp.	Volts	Milli-amp.
1,00	7,0	1,80	207,0	2,50	413,0	1,70	189,0
1,10	11,7	1,90	216,0	2,40	318,0	1,60	155,0
1,20	16,4	2,00	214,0	2,30	255,0	1,50	101,0
1,30	20,1	2,10	217,0	2,20	233,0	1,40	43,8
1,40	40,8	2,20	228,0	2,10	223,0	1,30	16,1
1,50	95,5	2,30	254,0	2,00	218,0	1,20	14,9
1,60	150,0	2,40	315,0	1,90	205,0	1,10	8,2
1,70	187,0	2,50	422,0	1,80	200,0	1,00	7,0

Le second potentiel de décharge est donc situé entre 2,1 et 2,2 volts.

Nous n'avons étudié jusqu'ici que des soudes renfermant un peu d'eau. Il sembla intéressant d'étudier la courbe des intensités quand la teneur en eau décroît. A cet effet, on maintient de la soude au rouge pendant 1 heure 1/2, on la refroidit ensuite jusqu'à 330°-340° et on détermina alors les valeurs de l'intensité correspondant à une série de valeurs de la force électromotrice. Ces résultats sont consignés dans le tableau V.

TABLEAU V

Température : 330°-340°

En montant		En montant		En descendant		En descendant	
Volts	Milli-amp.	Volts	Milli-amp.	Volts	Milli-amp.	Volts	Milli-amp.
1,00	3,0	1,80	108,0	2,50	476,0	1,70	114,0
1,10	3,7	1,90	115,0	2,40	298,0	1,60	103,0
1,20	4,9	2,00	120,0	2,30	198,0	1,50	84,0
1,30	10,1	2.10	135,0	2,20	146,0	1,40	48,3
1,40	31,8	2,20	149,0	2,10	130,0	1,30	9,4
1,50	65,5	2,30	196,0	2,00	126,0	1,20	6,4
1,60	87,7	2,40	300,6	1,90	124,0	1,10	6,2
1,70	100,0	2,50	476,0	1,80	115,0	1,00	5,5

à 2,4 volts, on voit se former, dans la masse fondue, des lignes partant de la cathode. Il s'en dégage des bulles gazeuses ; c'est évidemment du sodium qui réagit sur la masse.

La différence entre les valeurs des tableaux IV et V est facile à saisir. Dans le cas de la masse anhydre, il passe moins de courant au-dessous de la force électromotrice correspondant à la décharge des ions $\overset{+}{Na}$. De plus, l'augmentation du courant au potentiel de décharge du gaz tonnant est plus faible. On constate une tendance de ce point à devenir indistinct et même à disparaître.

Ces phénomènes présentent une analogie frappante avec ceux observés par Bosc (*Zeist. f. Elek.*, V, 158) dans l'électrolyse des solutions aqueuses normales d'acide chlorhydrique additionnées de bromure de potassium. Lorsque la quantité de bromure de potassium était suffisante pour que la solution fut au moins de 0,01 N en ce sel, on ne constatait qu'un point anodique de décomposition (celui du brome). La solution était-elle 0,001 N en bromure de potassium, on constatait deux points et pour des teneurs encore plus faibles, seulement celui du chlore.

Dans notre cas, il s'agit évidemment de deux phénomènes différents à la cathode, tandis qu'il se dégage continuellement de l'oxygène à l'anode. Nous devons donc conclure que, dans la masse bien hydratée par la chaleur, il n'existe que très peu d'ions $\overset{+}{H}$. Pour une déshydratation totale, le point d'inflexion à 1,30 volt doit disparaître et il ne subsistera que le point d'inflexion à 2,20 volts, celui qui correspond à la décharge des ions $\overset{+}{Na}$.

Bosc a trouvé qu'on ne pouvait constater deux points d'inflexion que lorsque, pour une forte concentration des ions $\overset{-}{Cl}$, la concentration des ions $\overset{-}{Br}$ était environ 0,001 N. Si leur concentration était 10 fois

plus forte, on ne pouvait constater que le potentiel de décharge des ions $\overset{-}{Br}$, dix fois plus faible, le seul potentiel de décharge des ions $\overset{-}{Cl}$. On ne peut, sans autre donnée, déterminer des valeurs de Bosc la concentration des ions $\overset{+}{H}$ dans la soude fondue, car on ne connaît pas l'influence de la température sur ces phénomènes.

Pour diminuer encore la concentration des ions $\overset{+}{H}$, et nous ne pouvions y arriver que si les considérations qui précèdent étaient exactes, nous avons opéré de la façon suivante : Nous avons fabriqué avec de la toile métallique à mailles fines une sorte de panier de 2 centimètres de diamètre et de 5 centimètres de profondeur, composé de 6 couches de toile afin de rendre plus difficile le mélange de son contenu et de la masse en fusion. Nous n'avions à notre disposition que de la toile de laiton qui eut des mailles assez fines, au bout de quelque temps de digestion dans la soude fondue elle prit la couleur du cuivre. Les quelques perturbations observées au début disparurent alors. On plongeait le panier ainsi formé et suspendu à une tige de 3 ou 4 centimètres dans la masse fondue et on y plaçait la cathode sans qu'elle la touchât.

Après nous être assuré qu'on ne causait ainsi aucune perturbation, nous plaçâmes du sodium métallique dans le panier. Le galvanomètre qui, pour une tension de 1,8 à 1,9 volt indiquait un courant de 250 milli ampères, avant l'addition de sodium, n'indiqua plus alors que 4,3 milli-ampères. A l'extérieur du panier se produisait un vif dégagement gazeux. Pour des tensions supérieures à 1,9 volt, on a observé les intensités suivantes :

TABLEAU VI

Température : 330°-340°

Volts	Milli-ampères	Volts	Milli-ampères
1,90	4,3	2,30	153
2,00	14,0	2,40	287 continue à augmenter
2,10	19,7	2,50	hors de l'échelle.
2,20	74,4		

Bien que les indications du galvanomètre fussent un peu oscillantes et que, par conséquent, ces lectures ne soient qu'approximatives, il n'en demeure pas moins évident que seul le point d'inflexion correspondant au sodium a subsisté et que celui qui correspond à l'hydrogène a disparu.

En continuant nos essais, nous avons alors supprimé le panier et ajouté directement à la masse une quantité de sodium suffisante pour qu'une fois le dégagement d'hydrogène terminé, il subsistât du métal.

Si l'on prenait soin qu'il se trouvât du sodium dans le voisinage immédiat de l'anode, on pouvait observer un courant notable, même pour des forces électro-motrices très faibles. Avec 0,1 volt il passait déjà 0,16 ampère.

On n'observait de dégagement gazeux à l'anode que pour les tensions élevées, 2,4 volts environ. C'est que le sodium dépolarisait totalement l'anode. On ne voyait aucun dégagement gazeux à la cathode.

On peut démontrer d'une autre façon la disparition du point d'inflexion 1,30 volt, c'est en maintenant la température à une valeur très voisine du point de fusion, de sorte que la surface se solidifie.

TABLEAU VII

Température : 307° environ

Volts	Milli-ampères	Observations	Volts	Milli-ampères	Observations
1,10	11,5	Après 1/2 minute	2,00	6,5	Après 1/2 minute
1,20	10,0	» »	2,10	5,0	» »
1,30	6,0	» »	2,20	4,0	» »
1,40	5,5	» »	2,30	3,5	» »
1,50	6,5	» »	2,40	8,5	» »
1,60	8,0	» »	2,50	17,0	» 1 min. } quelques oscillations
1,70	4,0	» »	2,60	61,0	» » }
1,80	4,0	» »	2,70	91,0	» »
1,90	7,0	» »	2,80	123,0	» »

On comprend immédiatement ce résultat si l'on pense que la couche voisine de la cathode ne peut plus facilement se mélanger au reste de l'électrolyse, en raison de sa viscosité. Elle s'appauvrit rapidement en ions $\overset{+}{H}$, d'où disparition du point d'inflexion.

La valeur de la force électromotrice de la décomposition en sodium et oxygène est de 0,2 volt supérieure à celle que nous avons précédemment observée. Cela provient évidemment de ce que l'on ne peut plus négliger la résistance de l'électrolyte à cette température. Le coefficient de température du potentiel de décharge est certainement faible.

b) *Détermination de la polarisation à chaque électrode.* — Dans beaucoup de cas il est avantageux de connaître la différence de potentiel à chaque électrode. On effectue cette mesure en employant une électrode non polarisable (Le Blanc, *Zeits. f. Phys., Ch.* XII, 335).

Pendant que les électrodes sont polarisées on les couple successivement et séparément à l'électrode accessoire et l'on mesure la force électro-motrice des couples formés. Quand on connait la chute de potentiel à l'électrode accessoire, on calcule aisément les forces électromotrices de polarisation de l'anode et de la cathode.

Nernst (*Berl. Ber.*, **38**, 1553) a montré plus tard qu'on peut employer souvent avec avantage une grande et une petite électrode, sans électrode accessoire. La grande électrode se polarisant lentement, on peut ainsi effectuer directement les mesures des forces électromotrices de polarisation à l'anode et à la cathode.

Pour nous orienter dans le sujet, nous avons effectué l'expérience suivante. Nous avons employé deux fils de nickel de 1,2 centimètre carré de surface comme électrodes. Chaque fois qu'on augmentait la tension on réunissait la cathode puis l'anode au creuset pris comme électrode constante et on mesurait la force électromotrice des deux couples ainsi formés par la méthode de compensation. Nous avons fait attention de consommer aussi peu que possible de courant pour ces mesures pour ne pas diminuer la constance de l'électrode accessoire qui servait ainsi tantôt d'anode, tantôt de cathode. Les mesures pour lesquelles l'électrode accessoire servait de cathode, par exemple, étaient suffisamment constantes, à courant de polarisation constant, même lorsqu'elle avait servi intermédiairement d'anode.

Ces mesures permettent de contrôler si la résistance de la masse fondue donne lieu à une chûte de potentiel sensible. Or ce n'est pas le cas (sa tension aux bornes était toujours à peu près égale à la somme des forces électro-motrices isolées, anode à creuset + cathode à creuset. Cette somme était souvent inférieure de quelques centièmes de volts à la tension aux bornes. Avant de commencer les mesures, qui sont consignées dans le tableau VIII, on réunissait les trois électrodes, anode, cathode et creuset jusqu'à ce qu'elles ne présentassent plus entre elles de différence de potentiel supérieure à 0,01 ou 0,02 volt.

Avec la même soude, nous avons effectué deux autres séries de mesures. L'une en employant le creuset comme anode (surface d'électrode 100 centimètres carrés environ) et un fil de nickel comme cathode (surface d'électrode 1,2 cm^2), l'autre en employant le creuset comme cathode et le fil comme anode. Ces mesures étaient nécessaires en raison des opinions erronées énoncées par Sacher sur les points de décomposition anodique et cathodique.

TABLEAU VIII

Température : 325° environ

F. E. M. cathode creuset Volts	F. E. M. anode creuset Volts	Total *Volts*	Tension aux bornes *Volts*	Intensité du courant *Milli-ampères*
0,800	0,016	0,816	0,80	0
1,000	0,023	1,023	1,00	1
1,186	0,031	1,217	1,20	3
1,292	0,047	1,339	1,30	4
1,357	0,074	1,431	1,40	12
1,487	0,145	1,632	1,60	70
1,666	0,164	1,830	1,80	110
1,891	0,145	2,036	2,00	90
1,990	0,156	2,146	2,10	100
2,087	0,160	2,247	2,20	120
2,185	0,168	2,353	2,30	150
2,246	0,195	2,441	2,40	225
2,294	0,238	2,532	2,50	390
2,322	0,285	2,607	2.60	620
2,367	0,336	2,703	2,70	860
2,394	0,390	2,784	2,80	1085

Sacher n'indique rien sur le phénomène qui se passe à la grande électrode (électrode de travail). La méthode modifiée par Nernst et Glaser pour la mesure des forces électromotrices de décomposition avec une petite électrode (d'essai) et une grande électrode (de travail) suppose expressément qu'il se produit à la grande électrode un processus parfaitement déterminé, que, par conséquent, le potentiel de cette électrode reste absolument constant. Glaser (*Zeits. f. Elek.*, IV, 377) employait une large lame de platine platiné, saturé de l'oxygène de l'air et d'une capacité telle que, même par le passage du courant, son potentiel ne variait pas. Si Sacher s'était placé dans les conditions de Glaser, il n'aurait pas obtenu les résultats qu'il indique. Il trouve le potentiel anodique de décharge des ions $\overline{OH}$ égal à 1,31 volts et le potentiel cathodique de décharge des ions $\overset{+}{Na}$ égal à 2,06 volts. La somme de ces deux valeurs donne 3,37 volts, tandis qu'il ne faut pas plus de 2,2 volts pour effectuer cette décomposition. C'est que Sacher n'a pas tenu compte que, comme cela ressort de nos expériences, son électrode de travail comme cathode et comme anode était polarisée. Contrairement au cas étudié par Glaser — dans lequel l'électrode de travail fonctionnait toujours indépendamment de la direction du courant comme électrode d'oxygène à

potentiel constant — il se produit, dans les conditions ou s'est placé Sacher, des phénomènes variables suivant la direction et l'intensité du courant de polarisation. L'électrode de travail prend, par conséquent, des potentiels variables.

Glaser, qui le premier expérimenta la méthode de Nernst avait reconnu qu'en employant une grande et une petite électrode il est préférable de ne pas mesurer directement leur différence de potentiel. Il vaut mieux déterminer le potentiel de la petite électrode par rapport à une électrode normale constante. Il était donc revenu en fait à la méthode originale.

La substitution d'une grande à une petite anode n'exerce pour ainsi dire pas d'influence sur la position du premier potentiel de décharge qui est seulement un peu abaissé ; on s'en rendra compte en comparant les tableaux VIII et IX. Le tableau VIII montre que la petite anode n'était, à 1,3 volt, que faiblement polarisée par rapport au creuset (à peine de 0,05 volt). Cela aura encore bien moins lieu pour une grande anode, c'est ce qui explique l'abaissement du potentiel de décharge. On comprend de même l'abaissement un peu plus considérable du second potentiel.

TABLEAU IX

Grande anode — petite cathode

Volts	Milli amp.	Volts	Milli amp.	Volts	Milli-amp.	Volts	Milli-amp.
0,80	0	**1,30**	18	1,80	110	2,40	710
1,00	3	1,40	50	2,00	130	2,50	1050
1,10	5	1,60	125	**1,30**	230	2,60	1415
1,20	9			2,30	385		

Une expérience particulière permet de vérifier cette opinion en tenant compte du fait que les soudes employées n'ayant pas exactement même teneur en eau, les valeurs trouvées ne peuvent coïncider rigoureusement.

Nous avons répété l'expérience avec une grande anode. Comme telle servait un creuset de nickel de 200 centimètres carrés de surface active ; en même temps comme dans les expériences cousignées au tableau VIII, nous avons comparé de temps à autre l'anode à une électrode accessoire en nickel. Celle-ci était constituée par la capsule renfermant la masse fondue, ce récipient avait 600 centimètres carrés de surface, valeur notablement supérieure à celle des expériences du tableau VIII. Si, en réalité, une grande anode ne se comporte pas d'une façon essentiellement différente d'une petite anode on devait obtenir des résultats analogues à ceux du tableau VIII et seulement un peu plus bas. Or, ce fut le cas.

TABLEAU X

Grande anode — petite cathode

Température : 340°

F. E. M. Anode-électrode accessoire Volts	Tension aux bornes Volts	Intensité du courant Milli-ampères	F. E. M. anode-électrode Volts	Tension aux bornes Volts	Intensité du courant Milli-ampères
0,000	0,2	5	0,014	1,6	171
0,000	0,4	4	0,023	1,8	150
0,000	0,6	4	0,023	2,0	150
0,000	0,8	0	0,024	2,2	375
0,000	1,0	6	0,039	2,4	822
0,000	1,2	7	0,044	2,5	1130
0,006	1,4	87			

Voici maintenant les résultats obtenus avec une grande cathode et une petite anode :

TABLEAU XI

Grande cathode — petite anode

Température : 325°

Volts	Milli-ampères	Volts	Milli-ampères
0,1	50 dégagement de O^2	1,0	210
0,2	570	**1,2**	260
En augmentant la force électromotrice, l'intensité du courant n'augmente que faiblement ; elle est au bout de quelques temps de 210 milli-ampères pour 1 volt. Les lectures ultérieures ont été faites au bout d'une minute.		**1,3**	355
		1,4	470
		1,6	890
		1,8	1350

Dans ce cas, déjà pour un volt, un assez fort courant traverse l'électrolyte et il se produit un dégagement gazeux à l'anode. Pour comprendre ce fait, il faut se souvenir que l'on peut concevoir l'électrode de nickel comme une électrode saturée d'oxygène de l'air. Notre dispositif correspond alors complètement à celui que Glaser a employé pour des solutions aqueuses de soude. Si l'électrode est reversible par rapport à l'oxygène de l'air et si l'oxygène peut se dégager à l'anode sans excès de tension, il suffit de 0,02 volt pour provoquer le passage du courant. En fait, contrairement à ce qui se passe pour les dissolutions aqueuses, cet état idéal est presque complètement réalisé dans notre cas, comme le prouvent les courants déjà intenses qu'on observe pour des voltages très faibles. C'est un procédé de production d'oxygène pur nécessitant une très faible dépense d'énergie. On peut croire que le peroxyde de sodium qui se forme dans la masse fondue sous l'influence de l'oxygène de l'air, joue un rôle important dans ce transport de l'oxygène.

Le potentiel de décharge est seulement un peu plus bas que précédemment. Les mesures consignées au tableau XII, et qui correspondent exactement à celles du tableau XI, sont aussi très explicites.

TABLEAU XII

GRANDE CATHODE, PETITE ANODE

Température : 340°

F. E. M. Cathode-électrode accessoire Volt	Tension aux bornes Volt	Intensité du courant Milli-ampères	Observations
0,044	0,20	220-165	La galvanomètre oscille dégagement de O^2.
0,234	0,40	170	Le galvanomètre oscille.
0,429	0,60	203	» »
0,640	0,80	180	» »
0,842	1,00	180	» »
1,018	1,20	225	» »
1,116	**1,30**	250	» »
1,186	1,40	370	» »
1,238	1,50	490	» »
1,301	1,60	630	» »

A 1 et à 1,2 volt on a attendu plusieurs minutes avant que l'intensité du courant fut devenue constante.

D'après cette détermination, la force électromotrice de décomposition est de 1,30 volt. Le tableau XII est très instructif. Pour une tension aux bornes de 0,20 volt, la cathode ne présente avec l'électrode accessoire qu'une différence de potentiel de 0,044 volt, la différence de potentiel avec l'anode est donc de 0,16 volt.

Ce fait concorde avec les résultats consignés au tableau VIII : La petite anode présentait avec l'électrode accessoire une différence de potentiel de 0,17 volt, tandis qu'il passait un courant de 150 milliampères. Comme, dans le tableau XII, l'intensité du courant varie peu jusqu'au potentiel de décomposition, la différence de potentiel entre l'anode et l'électrode accessoire reste aussi à peu près constante et l'accroissement de tension se porte en entier à la cathode. La cathode est, au début, pour une tension aux bornes de 0,2 volt, à peu près impolarisable. Pour un courant de 200 milli-ampères il ne se produit qu'une polarisation de quelques centièmes de volt et nous avons ici, contrairement au résultat de tous nos autres essais, un dégagement gazeux à l'anode. Mais en augmentant la force électromotrice, nous n'accroissons pas sensiblement le courant. C'est que la cathode se polarise dans la mesure où la tension s'élève. La cathode ne peut fournir qu'une quantité limitée d'oxygène pour sa dépolarisation. Ce n'est que lorsque l'hydrogène peut se dégager d'une façon continue qu'on augmente l'intensité du courant en élevant la force électromotrice et, alors, la polarisation s'accroit aussi bien à l'anode qu'à la cathode.

Le potentiel auquel se dégage l'hydrogène est l'abscisse du point d'inflexion de la courbe des intensités. Comparativement au tableau VIII, la polarisation de la cathode est donc d'autant plus faible que celle de l'anode est plus forte. Et celle-ci, avec sa surface de 1,2 cm², l'est déjà fortement pour une intensité de 200 milli-ampères.

Au moment où il se produit une élévation notable de l'intensité du courant, on voit, d'après ce qui précède, qu'une petite anode est polarisée de 0, 05 volt par rapport à une grande anode et qu'une petite cathode est polarisée de 0,16 volt par rapport à une grande cathode (Tab. VIII et X et Tab. VIII et XII). Les deux petites électrodes présentent donc, au point d'inflexion de la courbe des intensités, un excès de tension d'au moins 0,21 volt. Le point de la transformation inverse, combinaison d hydrogène et d'oxygène et formation d'eau dans la soude caustique doit être situé à un potentiel inférieur de 0,21 volt au précédent. Nous ne pouvons rien avancer de plus car une grande anode représente à peu près, comme le montre le tableau XI une électrode d'oxygène réversible. Quant à l'électrode d'hydrogène elle ne présente pas un état bien défini. On aurait pu, par d'autres expériences, fixer plus exactement le point de la combinaison inverse, mais cela ne présentait pas suffisamment d'intérêt pour nous.

Sacher, d'après ses essais avec une grande cathode et une petite anode, place à 1,3 volt le potentiel anodique de décomposition. Il n'y a, dans ce cas, pas lieu d'en parler ; le dégagement d'oxygène se

produit pour une tension bien plus faible et c'est à 1,3 volt que commence le dégagement d'hydrogène, même avec une plus grande cathode. On ne doit pas non plus croire que du fait qu'on prend une grande cathode le potentiel de décomposition qu'on observe est anodique et *vice-versa*.

Sacher admet que ce sont les ions $\overline{OH}$ qui se dégagent au potentiel de 1,3 volt. Il trouve un autre point d'inflexion moins net à 0,1 volt environ et croit qu'il correspond à la décharge des ions $\overset{=}{O}$, le dernier. Nous n'avons pas étudié de plus près ce dernier point ; ce n'est pas autre chose que celui où l'oxygène passe de l'une à l'autre électrode par une réaction à peu près réversible. Il n'y a pas de raison pour admettre l'existence de deux potentiels anodiques de décharge et, de ce chef, les spéculations sur l'existence de deux espèces d'anions $(\overset{=}{O}$ et $\overline{OH})$ tombent d'elles-mêmes.

III. Détermination des quantités d'hydrogène et d'oxygène séparées aux électrodes

Les observations qualitatives relatées ci-dessus montrent qu'à chaque point d'inflexion de la courbe du courant, il se produit une nouvelle réaction chimique. En fait on doit admettre qu'il s'y produit une nouvelle réaction chimique. même si les substances qu'on obtient sont les mêmes que celles qui se formaient aussi à une tension moindre. Dans ce cas il faut considérer comme réaction primaire un phénomène (par exemple la décharge d'ions alcalins en solution aqueuse) dont les produits agissent aussitôt, par réaction secondaire, sur les combinaisons existant dans l'électrolyte et ne se manifestent pas ainsi à nos yeux. Pour l'électrolyse de la soude fondue, il ne nous semble absolument pas nécessaire de faire intervenir l'hypothèse de réactions secondaires. Nous caractérisons par le terme « potentiels de décomposition de signification réelle » les potentiels auxquels il se produit ainsi une nouvelle réaction. La détermination quantitative des produits de l'électrolyse aux potentiels inférieurs et supérieurs au potentiel de décomposition peut seule, en général, nous permettre de conclure à sa signification. Pour le cas qui nous occupe, la détermination de l'hydrogène et de l'oxygène formés ne paraissait pas difficile, elle semblait, en outre, utile pour connaître plus exactement le phénomène.

Pour recueillir les gaz nous avons employé un appareil consistant essentiellement en un cylindre entourant l'électrode. Ce cylindre était ouvert à la partie inférieure ; la partie supérieure, fermée, était munie de deux orifices, l'un pour le dégagement des gaz, l'autre pour laisser passer l'électrode.

Comme matériel nous avons employé le nickel et le fer. Le fer ne nous a pas paru convenable pour les déterminations d'oxygène car il peut se produire une oxydation de la partie du cylindre non immergée dans le bain de soude fondue et, par conséquent, une perte en oxygène. Mais nous avons employé le fer pour les déterminations d'hydrogène. La soudure à l'argent des tubes de nickel était très mince et le nickel lui-même semble poreux. On ne peut donc pas obtenir une étanchéité complète. Cela n'a pas d'inconvénient avec l'oxygène, car on s'arrangeait toujours de façon que la pression, dans le cylindre, fut rigoureusement égale à la pression atmosphérique. Mais l'hydrogène a un pouvoir de diffusion trop élevé pour que ce ne fut pas une cause d'erreurs. Nous avons eu des difficultés à cause du peu d'étanchéité de l'appareil en fer lui-même, soit qu'aux températures comprises entre 300° et 400° le fer soit déjà facilement traversé par l'hydrogène, soit que la pièce qu'on nous avait livrée fut de mauvaise qualité. Aussi nous avons été forcé de corriger comme il suit nos résultats : avant et après chaque expérience, une fois le cylindre rempli d'hydrogène, on abandonnait l'appareil à lui-même pendant cinq minutes environ. On lisait sur la burette réceptrice la quantité de gaz disparue par diffusion, ce qui donnait la base de la correction à faire subir à un résultat d'expérience de durée donnée. Les corrections sont indiquées à part dans nos résultats, elles sont à peu près égales pour l'unité de temps, pour toutes les expériences.

L'appareil cathodique était relié à une burette pleine d'eau communiquant avec un récipient qui permettait de faire varier la pression. On commençait par remplir le récipient cathodique et la burette d'hydrogène, on lisait la correction puis on affectuait la mesure.

L'appareil anodique était relié à une burette semblable, le remplissage se faisait avec de l'air.

Dans le circuit électrique étaient intercalés un ampèremètre et un voltamètre à gaz tonnant. On s'arrangeait de façon que toutes les trois burettes réceptrices fussent à la même température et nous avons pu constater qu'en comparant les volumes obtenus on ne risquait pas d'erreur quelconque.

Comme cuve à électrolyse nous avons employé une capsule de nickel de 15 centimètres de diamètre moyen et de 10 centimètres de hauteur. On la remplissait jusqu'à 3 centimètres du bord et on la chauffait à la flamme nue.

Signalons encore que les thermomètres, qui étaient placés dans chacune des électrodes, indiquaient, dès qu'on fermait le circuit, une élévation de température de quelques degrés, qui se maintenait constante au cours de l'électrolyse et disparaissait rapidement ensuite. Il est possible que ce phénomène soit du à la chaleur fournie par le courant ; mais il peut aussi provenir de l'agitation du liquide provoquée par le dégagement gazeux ; en effet le thermomètre ne plongeait que de 4 centimètres dans la masse fondue et indiquait ainsi une température un peu trop basse Du reste il n'était pas difficile de maintenir la température constante.

Série XIII. — Soude récemment fondue, contenant encore un peu d'eau.

a) Température environ 340°. Intensité 0,9 ampère. Tension aux bornes 1,8 volt.

Dégagé dans le voltamètre 83,7 c. c. gaz tonnant	27,9 c. c. O^2 + 55,8 c. c. H^2
Dégagé par électrolyse de la soude.	14,6 » O^2
» » » »	51,90 + 3,60* = 55,50 c. c. H^2

Le chiffre marqué d'un astérique représente la correction calculée comme nous l'avons indiqué.

b) Intensité 0,8 ampère. Tension aux bornes 1,85 volt.

Dégagé dans le voltamètre 82,3 c. c. gaz tonnant	27,5 c. c. O^2 + 54,8 c. c. H^2
Dégagé par électrolyse de la soude	9,1 » O^2 51,6 + 4,7* = 56,3 c. c.

c) Intensité 1,0 ampère. Tension aux bornes 2,7 volts.

Dégagé dans le voltamètre 83,2 c. c. gaz tonnant	27,7 c. c. O^2 + 55,5 c. c. H^2
Dégagé par électrolyse de la soude	9,1 » O^2 45,4 + 3,2* = 48,6 c. c. H^2

d) Intensité 0,5 ampère. Tension au bornes 1,9 volt.

Dégagé dans le voltamètre 80,4 c. c. gaz tonnant	26,8 c. c. O^2 + 53,6 c. c. H^2
Dégagé par électrolyse de la soude	5,7 » O^2 45,1 + 3,9 = 49,0 c. c. H^2

Dans cet essai la température était plus élevée de 5° environ.

Les expériences suivantes ont été affectuées à 344°, à densité de courant plus élevée.

e) Intensité 5,6 ampères. Tension aux bornes 4,7 volts.

Dégagé dans le voltamètre 91,6 c. c. gaz tonnant	30,5 c. c. O^2 + 61,0 c. c. H^2
Dégagé par l'électrolyse de la soude	28,6 » O^2 41,5 + 0,8* = 42,3 c. c. H^2

Dans ce cas on a constaté, après l'ouverture du circuit, un fort dégagement d'hydrogène, environ 12 centimètres cubes. Il en a été tenu compte dans la mesure.

D'après ces chiffres on voit que, pour les faibles densités de courant, la quantité d'oxygène produite par l'électrolyse de la soude fondue est toujours beaucoup plus faible que celle que dégage le même courant dans un voltamètre. Cela prouve la formation du peroxyde déjà à ces basses températures ; elle est, du reste, bien connue aux températures plus élevées. Pour les densités de courant plus fortes, le rendement en oxygène augmente notablement.

Dans nos essais, nous n'avons pu, il est vrai, constater que ce même courant donnait toujours la même quantité d'oxygène, en rapport avec le peroxyde formé. Les électrodes et la couche d'électrolyte qui en est voisine ne sont pas toujours, dans ces masses fondues, au même état. Et il est probable que la quantité de peroxyde déjà existante dans la masse était assez variable. On reconnaît néanmoins l'influence de la densité du courant sur la quantité d'oxygène produite.

D'autre part la façon dont se comporte l'hydrogène est très remarquable. Pour une tension inférieure à 2 volts et quand la masse récemment fondue n'avait pas encore été employée, le rendement en hydrogène était quantitatif. Mais lorsque la tension est supérieure au potentiel de décharge des ions $\overset{+}{Na}$, il se produit une perte d'hydrogène et cette perte semble augmenter avec la densité du courant. Ce qu'il y a de particulier, c'est que si l'on abaisse ensuite la tension au-dessous de 2 volts, le rendement en hydrogène ne redevient pas quantitatif. Ce dernier cas ne se produit que dans les masses récemment fondues et non encore employées.

Les résultats obtenus sur le dégagement d'hydrogène aux tensions voisines de 1,9 volt ne nous semblèrent pas suffisamment certains pour pouvoir établir la différence entre les fontes neuves et déjà employées. Les corrections, malgré l'étanchéité de l'appareil étaient trop fortes.

La « Rheinische Metallwarenfabrik » à Düsseldorf nous construisit alors un appareil sans soudure. Par un dispositif spécial et très simple, les raccords entre l'électrode et l'appareil furent recouverts d'une couche de mercure. Malgré ces précautions les corrections restèrent à peu près du même ordre de grandeur. Néanmoins nos essais ultérieurs nous ont permis de trouver l'explication de nos premiers résultats.

Série XIV. — Nous avons électrolysé d'abord à nouveau une fusion fraîche à 320°, avec 2,0 volts et 0,6 ampère. On a trouvé 56,5 + 1,5 = 58,0 cm^3 H^2, au lieu de 59,6 cm^3. H^2. Cette masse qu'on électrolysa ensuite avec une plus forte densité de courant, fut abandonnée à elle-même pendant la nuit. Le jour suivant, à 320°, avec 0,42 ampère et 1,8–1,9 volt, on trouva 55,9 + 4,1 cm^3 H^2, au lieu de 60 centimètres cubes H^2.

Cette soude se comportait donc comme une fondue fraîchement et donnait un rendement en hydrogène quantitatif.

Parmi d'autres expériences, nous citerons encore les suivantes :

On électrolysa, à haute tension, une soude fondue, on attendit que le dégagement d'hydrogène qui se produit après l'ouverture du courant fut terminé, puis on reprit l'électrolyse avec 0,41 ampère et 1,80 volt. On obtint 52,9 + 4,0 = 56,9 cm^3 H^2, au lieu de 60,4 cm^3 H^3, soit de nouveau un rendement trop faible.

Dans un autre essai, après une électrolyse à haute tension, on fit mouvoir verticalement le cylindre récepteur, afin d'amener de la soude fraîche aux environs de l'électrode. On obtint alors, avec 0,41 ampère et 1,85 volt, 54,8 + 3,2 = 58,0 cm^3 H^2 au lieu de 60,0 soit un rendement presque quantitatif.

D'autres essais, faits dans les mêmes conditions, donnèrent le même résultat.

La perte d'hydrogène, qui se produit dans l'électrolyse de la soude fondue qui a servi au préalable à une expérience où l'on a employé une tension supérieure à 2,3 volts, est donc faible et irrégulière, mais elle est réelle et expérimentalement constatée. La cause probable en est la formation d'hydrure de sodium avec le sodium formé dans l'expérience précédente et qui n'a pas encore complètement disparu. D'après les indications de Dammer (t. II, 2, p. 115) l'hydrure Na^4H^2, qui se forme lorsqu'on dirige lentement de l'hydrogène sur du sodium maintenu à 300-400° a, à 330°, une tension partielle de 28 millimètres seulement.

Nous avions projeté d'effectuer une électrolyse dans une atmosphère d'azote. Dans celle-ci l'hydrure se serait certainement décomposé. Mais cet essai nous sembla ne pas pouvoir réussir, vu la production d'hydrogène au cours de l'électrolyse. La pression partielle de ce gaz serait rapidement devenue supérieure à 28 millimètres.

Le fait qu'en abandonnant la masse à elle-même, elle reprend ses propriétés premières, parle aussi en faveur de notre hypothèse. Il en est de même du fait qu'on améliore le rendement en amenant, par agitation, de la soude fraîche à l'électrode.

En déterminant les points d'inflexion correspondant aux potentiels de décharge, nous avons vu qu'on peut supprimer le point correspondant à la production d'hydrogène, soit en ajoutant un excès de sodium à la cathode, soit en abaissant la température de façon que la surface de l'électrolyte se solidifie. Ces procédés devaient aussi réduire à néant la formation d'hydrogène.

Série XV. — Température voisine du point de fusion. Surface de l'électrolyte solidifiée, 2,9 volts, 0,9 à 1,0 ampère. On a obtenu 0,0 + 4,0 cm³ H^2 au lieu de 40,1 cm³ et 4,3 cm³ O^2 au lieu de 20,0.

Après l'interruption de l'électrolyse, il se produisit un léger dégagement d'hydrogène. En élevant la température de façon que la croûte superficielle fondit, le dégagement reprit plus considérable (environ 20 centimètres cubes).

Série XVI. — Température environ 370°. On ajoute du sodium métallique dans la masse fondue, mais pas au voisinage immédiat des électrodes. Une fois le dégagement d'hydrogène terminé, on électrolysa avec 3,8 volts et 4,1 ampères.

On a obtenu :

a) 2,0 cm³ O^2 au lieu de 28,7 cm³ ; — 4,0 + 0,6* = — 3,4 cm³ au lieu de 57,4 cm³.

b) 2,5 cm³ O^2 au lieu de 29,7 cm³ ; — 5,5 + 0,5* = — 5,0 cm³ H^2 au lieu de 59,4 cm³.

L'absorption d'hydrogène continuait après la fin de l'électrolyse ; elle était de 5 centimètres cubes environ en trois minutes. Il en est de même pour l'oxygène, il se produit, après l'ouverture du circuit, une absorption de 1 ou 2 centimètres cubes. Les lectures ont été faites une fois la constance du volume obtenue.

En présence de sodium métallique il n'y a donc pas seulement production nulle d'hydrogène, mais absortion de ce gaz. Cela provient évidement de la formation d'un hydrure.

Dans ces expériences il aurait été trop difficile de déterminer quantitativement la proportion de sodium séparé. Mais d'après l'absence de tout dégagement d'hydrogène, on doit conclure que le rendement en sodium était égal au rendement théorique. On n'a obtenu à l'anode, malgré la haute densité du courant, que très peu de gaz. C'est qu'il se produit une forte dépolarisation, du fait que la masse fondue est saturée de sodium. Mais on ne peut dire si cette action est due à du sodium métallique dissous ou à un sous-oxyde. La tension élevée qui subsiste aux bornes montre que la dépolarisation, sur laquelle nous reviendrons, n'est pas totale.

L'absorption d'oxygène qui se produit après l'électrolyse nous a tout d'abord semblé étrange. L'expérience suivante en fournit l'explication. On remplissait toujours d'air le cylindre récepteur d'oxygène avant de commencer une expérience. En le remplissant d'oxygène nous avons observé que la masse, qui renferme évidemment un sous-oxyde, absorbe ce gaz, alors que le même phénomène ne se produit pas avec l'air. L'absorption observée provenait donc de ce fait.

Il ne semble pas qu'une masse fondue renfermant du sous-oxyde mais pas de sodium métallique absorbe de l'hydrogène.

Pour résumer les faits observés jusqu'ici, nous dirons qu'on observe deux potentiels bien distincts dans l'électrolyse de la soude fondue. A 1,3 volt, il se forme de l'hydrogène et de l'oxygène, à 2,2 volts, la formation de sodium métallique commence à se substituer à celle d'hydrogène.

Nos expériences quantitatives montrent la signification réelle du point d'inflexion correspondant à la décharge des ions $\overset{+}{Na}$. Elles permettent, en outre, de conclure à la formation de peroxyde et d'hydrure de sodium. L'électrolyse de la soude anhydre ne fournit pas d'hydrogène.

On peut expliquer ces phénomènes en admettant que la soude fondue renferme une certaine quantité d'eau (quantité que nous avons mesurée d'une façon approximative comme on le verra plus loin) dissociée électrolytiquement en ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{OH}$. Quand on élimine cette eau, par exemple en ajoutant du sodium, il ne se produit plus que du sodium à la cathode. Mais on peut faire une objection aux expériences de la série XVI : On peut dire qu'il s'y est bien formé de l'hydrogène mais qu'on n'a pu le déceler parce qu'il a formé un hydrure.

Le fait que la soude fondue anhydre n'offre qu'un point d'inflexion à 2,2 volts n'affaiblit pas cette objection. Il indiquerait seulement que la concentration des ions $\overset{+}{H}$ est devenue suffisamment faible dans la masse fondue pour qu'ils ne se déchargent pas à moins de 2,2 volts. Mais cela ne suffit pas pour affirmer qu'il ne se produit que du sodium à 2,2 volts et au-dessus. Car si la vitesse de reformation des ions $\overset{+}{H}$ est suffisante, ce à quoi on peut s'attendre à ces températures, même si le nombre des ions $\overset{+}{H}$ est faible, la production d'hydrogène peut être élevée par rapport à celle du sodium. Dans l'électrolyse en récipient ouvert, l'hydrure de sodium pourrait se décomposer lentement à l'air sans qu'on puisse observer de dégagement gazeux.

Pour contrôler la justesse de cette objection, on fit une expérience en remplissant d'azote et non d'hydrogène le cylindre récepteur. Auparavant, on avait additionné de sodium la masse fondue pour en éliminer l'eau et l'on avait séparé électrolytiquement du sodium à la cathode. Comme anode on employait

un fil de nickel. La température était maintenue à 320° environ. On électrolysa pendant 7 minutes avec 3,8 volts et 2,5 ampères. Après la fin de l'expérience il ne se produisit pas de dégagement ultérieur.

Un autre essai, de 15 minutes, avec 3 ampères et 3,8 volts, ne donne qu'une augmentation de volume de 0,3 c. c.

Bien que l'accroissement de volume observé fut relativement faible, et probablement dû à des erreurs expérimentales, ces essais ne parurent pas suffisamment concluants. Le volume gazeux du cylindre récepteur n'était que de 100 centimètres cubes environ et il suffisait qu'il se dégageât quelques centimètres cubes d'hydrogène, pour qu'on obtînt une pression partielle permettant l'existence de l'hydrure.

On modifia donc le dispositif en intercalant, entre le cylindre et la burette un ballon de 2 litres 1/2, plein d'azote. On fit alors passer 10 ampères pendant 10 minutes, à 340°. On ne put cette fois constater de variation de niveau dans la burette.

On répéta l'expérience avec le même résultat en changeant l'azote du ballon intermédiaire.

Dans ces conditions, qui équivalent au vide pour les combinaisons hydrogénées, il ne pouvait se former d'hydrure à la cathode et l'hydrure une fois formé ne pouvait subsister. La moindre formation d'hydrogène devait donc donner lieu à une augmentation de volume et cet accroissement devait se continuer jusqu'à établissement d'une pression partielle suffisante ; il fallait, pour cela, qu'il se dégageât environ 100 centimètres cubes H^2.

Plus probants encore sont peut-être d'autres essais effectués dans un but différent (voir plus loin). On dirigeait constamment, pendant l'électrolyse, un courant d'azote dans la masse fondue, au-dessous du cylindre récepteur cathodique. On dirigeait ensuite le gaz dans un tube à oxyde de cuivre chauffé au rouge, pour brûler l'hydrogène, puis dans un absorbeur à anhydride phosphorique pour le peser comme eau. Au bout d'une demi heure d'électrolyse on pouvait constater qu'il ne s'était pas formé d'eau, si la masse fondue avait été convenablement desséchée.

Nous croyons donc avoir, dans aucun doute possible, prouvé qu'il ne se forme pas d'hydrogène à la cathode pendant l'électrolyse de la soude anhydre en fusion. Il en résulte que les ions de la soude sont les ions $\overset{+}{Na}$ et $\overset{-}{OH}$. Même pour l'eau contenue dans la soude fondue on ne trouve pas de faits permettant de conclure à une séparation en ions $\overset{--}{O}$ et $\overset{+}{H}$.

IV. Preuve de la formation d'eau a l'anode

Après avoir prouvé qu'il n'existe pas d'ions $\overset{--}{O}$, mais bien des ions $\overset{-}{OH}$ dans la soude fondue, nous sommes forcés de conclure que la décharge de ces ions donne lieu à l'anode à la formation d'eau et d'oxygène. On n'a donné jusqu'ici aucune preuve directe de l'existence des ions OH et, en particulier de leur décharge à l'anode. En solution aqueuse, en effet, on n'observe que le dégagement d'oxygène et la formation d'eau échappe évidemment à l'observation.

L'électrolyse de la soude fondue nous sembla propre à permettre de combler cette lacune.

Nous reprîmes l'électrolyse avec nos récepteurs cylindriques et nous dirigeâmes les gaz anodique et cathodique dans des tubes pesés renfermant du chlorure de calcium. On pouvait s'attendre à ce que la teneur en eau du gaz anodique fut la plus élevée. Néanmoins les essais ne donnèrent que des résultats irréguliers ; la teneur en eau du gaz cathodique était souvent plus forte. Cela nous conduisit à admettre que la proportion d'eau dans la masse fondue était encore suffisante pour qu'un gaz sec en entraînât des quantités notables. L'expérience suivante confirma cette supposition.

Pensant que l'eau formée à l'anode serait entraînée par un courant d'air sec, nous dirigeâmes, sous le récepteur anodique, plusieurs litres d'air sec. Or on observa que la teneur en eau du gaz recueilli ne variait pas beaucoup avant et pendant l'électrolyse.

En dirigeant, en 27 minutes, 4 litres d'air sec avant l'électrolyse on entraîna 80,5 mgr. d'eau ; pendant l'électrolyse, avec 3,2 amp. et 4,15 volts, on entraîna 80,0 mgr. d'eau en 25 minutes ; la température était de 320°.

Il faut donc que l'eau qui a pu se former se soit très rapidement répartie dans la masse en fusion ; on ne peut donc, par ce procédé, prouver d'une façon évidente sa formation.

On avait observé qu'on ne réussit pas à déshydrater totalement la soude en la maintenant longtemps à 350°. On pouvait donc en conclure qu'une soude fondue en équilibre avec l'air extérieur, c'est-à-dire présentant la même tension de vapeur, renferme encore de l'eau, et qu'une soude déshydratée à haute température absorbe de nouveau de l'eau lorsqu'on la porte à une température inférieure. Ce qui était surprenant c'était la capacité d'absorption et la rapidité avec laquelle l'air insufflé dans la masse se chargeait d'une quantité d'eau correspondant à la tension de vapeur de la soude. Quant à la teneur même en eau de la soude, nous avons trouvé qu'une soude maintenue 10 heures à 20° au contact d'une atmosphère saturée de vapeur d'eau, en renfermait 0,5 $^0/_0$.

Les essais suivants, effectués successivement éclairent clairement ces phénomènes. Dans chaque expérience on a insufflé 4 litres d'air qui, tantôt était desséché sur de l'acide sulfurique, tantôt était saturé d'humidité par son passage dans des flacons laveurs renfermant de l'eau à une température plus ou moins élevée. Des essais à blanc, où l'on envoyait, exactement dans les conditions des expériences, l'air dans des tubes pesés renfermant du chlorure de calcium, permettaient de connaître le degré de saturation de l'air.

Série XVII. — 1) La masse fut maintenue deux heures à 350°, on y insuffla alors, en 29 minutes, 4 litres d'air sec. L'air sortant renfermait 120,5 mgr. d'eau.

2) La même expérience répétée, au bout de quelque temps dans les mêmes conditions donna 84,5 mgr. d'eau.

3) On insuffla 4 litres d'air qui avait traversé deux flacons laveurs à eau maintenus à 55°, le tube de jonction avec les laveurs était chauffé extérieurement afin d'éviter toute condensation. On obtint 118,5 mgr. d'eau.

4) Essai à blanc dans les condition de l'essai 3). Eau trouvée 254 milligrammes.

5) Essai avec de l'air sec, comme 1). Eau trouvée 64,5 mgr.

6) Essai avec de l'air humide, comme 3). Eau trouvée 101,0 mgr.

7) Essai à blanc avec de l'air humide, comme 3). Eau trouvée 235 milligrammes.

En faisant passer de l'air dans la soude fondue, celle-ci avait, dans les essais 1, 2 et 5, cédé 120,5, 84,5 et 64,5 mgr. d'eau, et dans les essais 3 et 6, absorbé 254,0 — 118,5 = 135,5 et 235 — 101 = 134 milligrammes d'eau. Si l'équilibre avait été absolument atteint, l'air, au sortir de la soude fondue aurait toujours dû renfermer la même quantité d'eau que l'air de la chambre. Cette dernière teneur n'a malheureusement pas été déterminée; elle devait correspondre à 60 à 80 milligrammes d'eau pour 4 litres. Les chiffres obtenus montrent que, malgré la vitesse assez grande du courant d'air et bien qu'on n'eût maintenu que deux heures la soude dans les conditions choisies, l'équilibre n'était pas loin d'être atteint. En tous cas on voit avec quelle rapidité l'excès d'humidité des gaz est assimilé par la masse fondue qu'on peut bien caractériser comme hygroscopique.

On ne peut donc pas s'étonner que la petite quantité d'eau formée à l'anode n'augmente pas l'humidité du gaz qui se dégage.

Dans ces conditions nous avons modifié notre dispositif expérimental.

Comme nous l'avons vu il est presque impossible de séparer comme telle l'eau formée à l'anode de la soude. Mais on peut la caractériser par le dégagement d'hydrogène qui se produira par addition de sodium. Nos expériences précédentes montrent qu'il ne se forme absolument point d'hydrogène à la cathode lorsque la masse est rigoureusement anhydre. Le processus anodique, si la soude renferme du sodium, consiste essentiellement dans l'oxydation de ce métal. Il ne peut se dégager d'oxygène que si la proportion de sodium dissous n'est pas trop considérable et si la densité du courant à l'anode est élevée, de façon qu'il s'y produise un appauvrissement en sodium. Une série d'expériences sans résultats nous a montré combien il était difficile de réaliser les conditions dans lesquelles il se produit un dégagement gazeux.

Nous avons par exemple électrolysé à 320°, une soude renfermant du sodium avec un courant de 15 ampères. L'anode était constituée par un fil de nickel de 1 millimètre. On ne commençait à percevoir un dégagement gazeux que lorsque le fil ne plongeait plus que de 2 centimètres dans la masse fondue, c'est-à-dire pour une densité de 3 ampères millimètres carrés. On ne voyait plus aucun mouvement quand le fil plongeait de 6 centimètres.

Si donc on veut obtenir un dégagement gazeux il faut avoir soin d'opérer avec une très forte densité de courant. Nous avons donc substitué à la large électrode primitivement employée avec notre cylindre récepteur des gaz, un fil de nickel de 1 millimètre de diamètre.

L'appareil étant employé comme cathode, rempli d'azote et relié à une burette à gaz, on ne constatait, pour un courant de 15 ampères, aucune augmentation du volume gazeux. Inversait-on le sens du courant, on pouvait alors remarquer un dégagement très faible étant donnée l'intensité. En essayant de récolter une quantité un peu considérable de ce gaz pour l'analyser ensuite, il se produisit une violente explosion, le tuyau de caoutchouc reliant la burette à l'appareil fut arraché et la soude fondue du creuset projetée à plusieurs mètres dans la chambre. On ne peut guère trouver d'autre explication que le fait que nous avions trouvé ce que nous cherchions : un mélange d'oxygène et d'hydrogène produit par la décharge des ions $\overline{OH}$ et la réaction du sodium sur l'eau formée à l'anode. Il nous parut trop dangereux de répéter l'expérience dans les mêmes conditions; aussi nous modifiâmes notre dispositif de façon à pouvoir entraîner les gaz formés par un courant d'azote desséché au préalable sur du pentoxyde de phosphore. Les gaz, au sortir de l'appareil d'électrolyse, traversaient un tube en **U** renfermant de l'anhydride phosphorique (I) puis un tube à oxyde de cuivre porté au rouge et un second tube à anhydride phosphorique (II). Le tube (I) permet de mesurer l'eau qui est évacuée comme telle, le tube (II), celle qui a été décomposée par le sodium. Mais le tube (I) ni le tube (II) ne présentèrent pas d'augmentation de poids sensible.

Il est probable que l'agitation provoquée par le courant d'azote amenait constamment de nouvelles quantités de sodium à l'anode, de sorte que c'est surtout la dépolarisation simple produite par l'oxydation du sodium qui a eu lieu. On peut admettre que l'hydroxyle est déchargé d'une façon primaire :

$$\overline{OH} + F\,\textcircled{+} = OH,$$

mais le radical OH réagit plus rapidement avec le sodium qu'avec un autre radical OH.

$$OH + Na = NaOH \quad \text{est plus rapide que} \quad OH + OH = H^2O + O.$$

C'est aussi rendu probable par le fait que le point d'inflexion à 2,2 volts subsiste quand la soude renferme du sodium métallique.

De nombreuses expériences nous avaient convaincus qu'il ne se produit aucun dégagement gazeux à la cathode lorsque la soude est additionnée de sodium. Il n'était donc pas nécessaire de placer l'anode et la cathode dans des compartiments séparés. Nous adoptâmes donc le dispositif suivant : on fondait la soude dans un petit creuset et l'on y ajoutait du sodium. On plaçait alors le creuset dans un large tube de verre vertical et fermé par le bas. Ce tube pouvait être plongé dans un bain de salpêtre fondu, à 325° environ; il était fermé à sa partie supérieure par un bouchon de caoutchouc qui était traversé par les électrodes et par deux tubes, l'un aboutissant près de la surface de la soude, l'autre tout près

du bouchon. Ces tubes servaient à faire circuler dans l'appareil un courant d'azote. Le dispositif pour l'absorption de l'eau restait le même. Pour ne pas tomber dans la même erreur que Janeczek et nous convaincre que notre soude était anhydre, nous fîmes plusieurs essais à blanc, en faisant plonger dans la masse fondue le tube abducteur d'azote. On faisait passer ainsi en 30 minutes, 2 litres d'azote. Le poids des tubes à anhydride phosphorique ne changea pas.

On fit alors les expériences proprement dites. L'anode était constituée par un fil de nickel de 1 millimètre pénétrant juste dans la masse en fusion.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XIII. La température indiquée est celle du bain de salpêtre, celle de la soude était notablement plus élevée en raison de l'intensité du courant. Dans les expériences 3 et 4 on était très voisin du point de fusion.

Le rendement en hydrogène est faible. Le rendement théorique calculé en admettant le processus :

$$\begin{cases} 2\,\overline{OH} + 2\,F\,\oplus = H^2O + O \\ H^2O + Na = NaOH + H \end{cases}$$

étant pris égal à 100, celui de l'expérience 1 est de 3 à 4, il atteint jusqu'à 8 dans les autres essais.

TABLEAU XIII

Numéro de l'expérience	1	2	3	4
Température	330	285	—	—
Durée en minutes	30	30	30	22
Litres d'azote passés dans l'appareil	3,5	2,5	2,5	3
Intensité moyenne du courant, ampères	10	8	5	2,5 — 5,0
Poids d'eau recueilli, milligrammes	26,0	20,0	23,5	20,5
Hydrogène correspondant, centimètres cubes	36,0	27,5	32,0	28,0

On ne pouvait s'attendre à une production plus forte d'hydrogène en raison de l'action énergique de dépolarisation du sodium.

La présence de l'hydrogène pourrait faire croire qu'il se produit une réduction à l'anode (Luther, *Zeits. f. Elek. Ch.* VIII p. 647). Mais si l'on considère que l'hydrogène est produit aux dépens d'une consommation de sodium, il faut considérer ce phénomène comme une oxydation puisqu'on obtient un agent réducteur faible en dépensant un agent réducteur énergique.

V. Explication des phénomènes qui se produisent lors de la préparation électrolytique du sodium

Nous savons maintenant d'une façon certaine que pendant l'électrolyse de la soude fondue il se forme, à côté de l'oxygène, de l'eau à l'anode. Cette eau se répartit dans la masse et réagit sur le sodium séparé à la cathode et il se dégage de l'hydrogène comme il se forme deux équivalents de sodium pour un équivalent d'eau, il en résulte que le rendement du procédé Castner peut, au maximum, atteindre les 50 % du rendement théorique. Cela concorde avec les résultats industriels, le rendement dépasse rarement 40 %. Il n'y a qu'un cas où il se forme moins d'un équivalent d'eau, c'est si le sodium agit directement comme dépolarisant à l'anode.

Nous pouvons aussi maintenant expliquer les phénomènes observés par Castner lorsque la température de la masse fondue était trop élevée.

En portant à 350°-360° une soude renfermant un excès de sodium et en électrolysant, nous avons trouvé qu'en employant deux fils de nickel de 2 millimètres de diamètre plongeant de 2 centimètres dans l'électrolyte, ce n'était qu'à la tension de 2,4 volts et pour un courant supérieur à 0,62 ampère, qu'on voyait se dégager les premières bulles gazeuses à l'anode. A 400°, avec 2,5 volts et 1,36 on n'apercevait encore aucun dégagement. Dans ces essais il n'y avait pas de sodium métallique directement à l'anode. Quand on en ajoutait, la tension tombait et le courant montait. C'est ainsi que nous avons pu obtenir un courant de 1 amp. avec 0,4 volt. Il est à remarquer que la dépolarisation énergique continue après que le sodium métallique a disparu.

L'action dépolarisante du sodium dissous était telle que ce n'est qu'aux densités de courant élevées que l'oxygène peut apparaître. Il est à remarquer que, dans ces conditions, d'après nos études sur la formation de l'eau, le gaz qui se dégage à l'anode renferme volumes égaux d'oxygène et d'hydrogène, c'est du gaz tonnant additionné d'hydrogène. Ce fait jette aussi un jour sur quelques phénomènes qui se produisent dans la marche en grand.

Il y a des appareils qui travaillent très mal, qui produisent peu de sodium et, presqu'à chaque minute, il se produit une violente explosion. Ces appareils sont trop chauds, la soude dissout trop de sodium, celui-ci dépolarise en partie l'anode, en partie réagit sur l'eau que renferme la masse et il se produit de grandes quantités de gaz tonnant. A plus basse température la solubilité est plus faible ; l'action dépolarisante et la formation de gaz tonnant à l'anode sont ainsi réduites à un minimum. Dans ce cas, avec l'appareil Castner, l'hydrogène se dégage presque exclusivement à l'intérieur du panier de fil de fer destiné à retenir le sodium qui s'élève dans le bain. Nous avons donc le cas paradoxal en apparence qu'à basse température l'hydrogène se dégage à la cathode et qu'à haute température il se dégage à l'anode.

Pour une température donnée, le dégagement gazeux anodique dépend de la densité du courant.

Nous avons décrit ce qui se passe quand, comme cela a lieu dans la fabrication en grand, la soude renferme un excès de sodium. La cessation du dégagement anodique n'est donc pas due, comme le pense Castner, à ce que la masse en fusion acquiert plus d'affinité pour l'oxygène, car alors il faudrait qu'il se dégage de l'hydrogène. C'est par suite de l'action dépolarisante du sodium dissous qui empêche la production d'oxygène libre et la formation concommittante d'eau.

Quand on ajoute à de la soude fondue une forte proportion de peroxyde de sodium, qui se dissout très facilement, on observe qu'il passe un courant notable à travers l'électrolyte, même pour une tension aux bornes de quelques dixièmes de volt. Ce courant, comme dans le cas où la soude est chargée de sodium, augmente peu d'intensité quand on augmente la tension jusqu'au potentiel de décharge des ions $\overset{+}{Na}$. L'action dépolarisante de la masse prend une valeur déterminée dans les deux cas et ne varie plus tant qu'il ne se produit pas une nouvelle réaction aux électrodes.

Un essai analogue aux précédents, nous a donné : à 350° pour 2,2 v. environ 0,20 amp., pour 2,4, 0,4 amp. ; à 400°, pour 1,8 v., 0,45 amp., pour 2,5 v. 1,06 amp. Contrairement à ce qui se passe dans les autres cas, on observe, avec 1 v. et 0,3-0,4 amp., déjà un faible dégagement d'oxygène à l'anode, tandis qu'à la cathode il ne se forme pas d'hydrogène même pour un courant de 1 amp.

Les conditions sont, dans ce cas, inversées. Le peroxyde agit comme dépolarisant à la cathode.

Lorsqu'on chauffait à 430° environ une soude pure, et qu'on l'électrolysait après l'avoir maintenue pendant une heure à cette température, on n'obtenait, avec une tension de 1,3 v. qu'une intensité de 0,01 amp., soit à peu près le 1/40 du courant qui passe, dans les mêmes conditions, lorsque la soude est chargée de sodium ou de peroxyde. A 1,5-1 6 v. pour une intensité de 0,03 amp., on pouvait déjà constater un dégagement d'hydrogène. L'oxygène se formait à 2,1 v., l'intensité étant de 0,1 à 0,2 amp.

Pour des tensions et des intensités plus élevées, le dégagement d'hydrogène restait faible et il ne se produisait pas de sodium métallique. On peut encore obtenir ce corps avec des densités de courant particulièrement élevées à 400° ; à des températures plus élevées, ce n'est plus possible. On constate un dégagement gazeux à l'anode.

Dans la soude fondue pure, il n'existe, au début, aucun produit qui soit capable de dépolariser l'anode ou la cathode. C'est pour cela qu'aux basses tensions il ne passe qu'un courant très faible à travers l'électrolyte. Mais il se produit du peroxyde à l'anode, du sodium à la cathode, et ces deux produits peuvent mutuellement dépolariser l'électrode de signe contraire à celle à laquelle ils se sont formés. Quand on laisse continuer l'électrolyse, ces deux substances réagissent en grande partie directement l'une sur l'autre :

$$Na^2O^2 + 2\,Na = 2\,Na^2O,$$

L'oxyde formé réagit alors sur l'eau qui se produit à l'anode et fournit de la soude NaOH. Une partie du sodium réagit aussi directement sur l'eau. Enfin il peut arriver que l'un ou l'autre des deux phénomènes soit le plus important et que la soude s'enrichisse en peroxyde ou en sodium. On peut artificiellement dépolariser l'un ou l'autre électrode en faisant circuler l'électrolyte de la cathode à l'anode ou vice-versa.

Les recherches et les considérations qui précèdent indiquent-elles la possibilité d'améliorer le rendement de la fabrication électrolytique du sodium ? Sa possibilité sans autre ? Oui, il faut simplement empêcher que l'eau formée à l'anode parvienne à la cathode.

La réalisation de ce principe est liée à des difficultés considérables. Il faudrait, avant tout, trouver des diaphragmes convenables. On ne manque pas d'indications sur leur préparation, mais il nous semble douteux que ceux qu'on préconise permettent d'arriver à un résultat. En tous cas les effets effectués dans cette voie, ne sont pas, de prime abord, inutiles. On pourrait aussi diriger à l'anode un courant d'air sec et exempt d'acide carbonique.

Si la conductibilité de la soude qui vient de se solidifier était suffisante, son emploi comme diaphragme serait possible : on créerait une couche solide, grâce à un abaissement de température, entre l'anode et la cathode.

VI. Conclusion

1) La soude fondue non anhydre présente deux tensions de décomposition : 1,3 v. et 2,2 volts. La soude anhydre ne présente que la seconde.

2) Des déterminations quantitatives des gaz produits dans des électrolytes avec tension variée ont montré que ces deux points ont une « signification réelle ». A 1,3 volt il se sépare de l'hydrogène et de l'oxygène : à 2,2 volts, du sodium et de l'oxygène. Le rendement en oxygène n'est jamais égal au rendement théorique, il augmente avec la densité du courant. En l'absence de sodium métallique et au-dessous de 2,2 volts, le rendement en hydrogène est égal au rendement théorique. La soude anhydre ne fournit à la cathode que du sodium, par électrolyse (et non un hydrure de sodium). Il en résulte que la soude fondue pure ne renferme pas d'ions $\overset{+}{H}$ et, par conséquent, pas d'ions $\overset{=}{O}$, mais seulement des ions $\overset{+}{Na}$ et $\overset{-}{OH}$.

3) La soude fondue se met rapidement en équilibre avec l'air ambiant et présente dès lors une teneur en eau déterminée par le degré de saturation de l'air. La soude fondue anhydre est donc fortement hygroscopique.

4) L'électrolyse de la soude fondue additionnée de sodium donne lieu à la formation d'hydrogène, à

côté d'oxygène à l'anode. C'est la preuve directe de la formation d'eau à l'anode, par décharge des ions $\overline{OH}$.

5) Les phénomènes qui se produisent dans l'application en grand du procédé Castner, sont étudiés et expliqués. On a étudié aussi la possibilité d'améliorer ce procédé.

Essai sur l'oxydation électrolytique de la naphtaline

Par **M. A. Pauchaud de Bottens**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, 1902, p. 673)

Les recherches de Haber sur la réduction du nitrobenzène et celles de Dony-Hénault sur l'oxydation des alcools gras ont montré qu'en maintenant le potentiel constant soit à l'anode, soit à la cathode, on peut obtenir la formation d'un seul produit de réaction. Les composés nitrés et les alcools gras sont susceptibles, par réduction ou par oxydation, de fournir des corps plus ou moins réduits ou oxydés :

$$C^6H^5AzO \longrightarrow C^6H^5AzHOH \longrightarrow C^6H^5AzH^2$$
$$CH^3CH^2OH \longrightarrow CH^3CHO \longrightarrow CH^3COOH.$$

La naphtaline peut aussi s'oxyder à divers degrés, mais ces divers degrés diffèrent essentiellement les uns des autres.

Dans le cas de l'oxydation en naphtoquinone et en dinaphtyle, c'est l'hydrogène qui est brûlé. Dans d'autres cas, formation d'acide phtalique ou d'acide phtalonique il se produit une rupture du noyau et une oxydation du carbone.

Pour obtenir quelques données sur le mode d'oxydation le plus convenable, nous avons commencé par étudier l'effet de notre dépolarisateur sur le potentiel de décomposition des électrolytes employés (acides sulfurique et acétique). Mais les variations des courbes et des points de décomposition furent tels que nous ne pûmes vérifier si le dépolarisateur provoquait un abaissement du potentiel de décomposition.

Les essais furent effectués à la température ordinaire, maintenue constante dans les expériences définitives. Fait surprenant et qui doit être attribué à la résistance du liquide, les courbes du potentiel de décomposition se rebroussent directement après le potentiel de décomposition.

Devant l'inanité de ce procédé, nous nous sommes déterminés à aborder pratiquement le problème par l'oxydation électrolytique directe de la naphtaline.

Comme dissolvants, nous avons employé l'acétone et les acides sulfurique et acétique, la solution acétonique étant rendue conductrice par addition d'acide sulfurique. Comme électrodes, nous avons employé le platine et aussi le plomb. Pour les essais à basse température nous nous sommes servi de tuyaux de plomb dans lesquels circulait de l'eau froide. Avant d'opérer, nous recouvrions électrolytiquement le plomb de PbO^2, ce qui avait aussi pour but de purifier la surface du métal du zinc et du fer.

Nous avons effectué les essais d'oxydation suivants :

Solution acétonique froide. Electrodes de platine et de plomb
» » chaude. » » »
» acétique » » » »
» » additionné d'acétate de soude, à chaud. Electrode de platine
Oxydation de l'acide α-naphtalinemonosulfonique
» du sel de soude de cet acide
» de l'acide β-naphtalinemonosulfonique
» » 1-2-4-amidonaphtolmonosulfonique

Électrolyse en solution acétonique

a) Essais avec anodes de platine :

Solution anodique : 20,0 gr. naphtaline
130,0 » acétone
50,0 » acide sulfurique $d = 1{,}233$
Solution cathodique : acide sulfurique $d = 1{,}233$ } parties égales
acétone }

2,5 ampères pendant deux heures, compartiment cathodique intérieur, anodique extérieur, température ne dépassant pas 35°.

Le liquide a été ensuite additionné d'eau, ce qui provoque la séparation d'une huile brun-rouge qui, lavée à l'eau froide, se prit en masse cristalline. Soumise à la distillation à la vapeur d'eau, une partie de cette masse donna de la naphtaline et un composé jaune qui était de l'α-naphtoquinone. La séparation des deux corps ne put se faire par simple sublimation de la naphtaline à l'air, celle-ci étant en grand excès. Par cristallisation on n'obtint pas non plus de résultat satisfaisant.

Mais la séparation peut s'effectuer comme il suit : On transforme l'α-naphtoquinone en oxime au moyen de l'hydroxylamine, on ajoute de l'eau, filtre, sèche et traite par le sulfure de carbone. La naphtaline entre en solution et le résidu est constitué par de l'α-naphtoquinoxime fondant à 190°.

Une autre portion de l'huile fut dissoute dans le benzène, la solution brune traitée à chaud par le charbon animal et abandonnée à l'évaporation dans le dessicateur. On obtient ainsi de larges cristaux brun-rouge mélangés d'impuretés. Traités comme ci-dessus ils fournirent de l'α-naphtoquinone.

Une troisième fraction fut extraite au chloroforme et précipitée par de l'éther de pétrole. Le résidu fut repris au toluène et reprécipité par l'éther de pétrole. Ce corps, soumis plusieurs fois à la même opération, ne put être cristallisé dans aucun dissolvant, il formait toujours des croûtes résineuses. Il se décomposait sans fondre à 174°-184°.

b) Essais avec anode de plomb :

Compartiment anodique extérieur et refroidi à la glace. Réfrigération du compartiment cathodique au moyen d'un serpentin à eau.

Résultat : α-naphtoquinone et le corps brun mentionné ci-dessus.

Des essais de réduction de ce corps par le phosphore et l'acide isodhydrique n'ont pas donné de résultat.

On ne put déceler d'acide phthalique.

L'oxydation de l'acide β-naphtalinesulfonique ne donna aucun produit quelconque. La réaction se borna à la décomposition de l'eau. Des essais effectués à 100° et à 140° montrèrent qu'à ces températures il se produit une carbonisation.

Oxydation de l'α-naphtalinemonosulfonate de soude

Solution saturée. Electrodes de platine. 6 à 7 ampères. Température 80°. Durée expérimentale 6 heures. Solution cathodique : Na^2SO^4.

Il se produit une coloration rouge. L'électrolyte extrait à l'éther présente une fluorescence intense. On décolore la solution éthérée par le charbon animal, on filtre, sèche et évapore l'éther. On obtient ainsi des cristaux qui, par leur point de fusion et leur produit de sublimation, sont identifiés à l'acide phtalique.

J'ai pu aussi constater la présence d'acide phtalique en additionnant l'électrolyte d'acétate de plomb. Le sel de plomb de l'acide phtalique se précipite. On traite à froid par l'acide nitrique dilué pour le séparer du sulfate de plomb. La solution nitrique traitée par l'hydrogène sulfuré fournit de l'acide phtalique qu'on extrait à l'éther.

Oxydation de la naphtaline en solution acétique et sulfurique

Solutions anodiques	Acide acétique	130 cent. cubes	150 cent. cubes
	Eau	35 »	10 »
	Naphtaline	5 grammes	10 grammes
	Sulfate de soude . . .	40 »	—
	Acide sulfuriqe	20 cent. cubes	35 »
Solution cathodique	Acide acétique Acide sulfurique $d = 1{,}233$	parties égales	

Intensité du courant : 2 ampères. Electrodes de platine. Température 85°. Il se produit une carbonisation partielle. Le résidu renferme de l'acide phtalique.

Des essais effectués dernièrement avec l'acide sulfurique monohydraté comme électrolyte ne donnèrent que des traces d'acide phtalique.

On trouva également de l'acide phtalique dans le produit d'oxydation de l'acide 1-2-4 amidonaphtol-sulfonique.

Résumé

Les essais d'oxydation électrolytique de la naphtaline ont donné les résultats suivants : On a trouvé en quantité notable de l'α-naphtoquinone et de l'acide phtalique ; le produit principal de la réaction est un composé brun qui n'a pu encore être identifié.

La naphtoquinone ne se produit qu'à froid en solution acétonique et en présence d'acide sulfurique. La proportion de ce produit est très faible car il est oxydé au fur et à mesure de la réaction.

L'acide phtalique se produit à froid et à chaud dans l'oxydation de l'acide α-naphtalinemonosulfonique et de son sel de soude, de l'acide 1-2-4-amidonaphtolsulfonique et dans l'oxydation à chaud de la naphtaline en présence du mélange d'acide sulfurique et acétique. Le rendement est très faible ; la réaction principale étant la décomposition de H^2SO^4.

Nous nous proposons d'effectuer de nouvelles expériences en employant $MnSO^4$ et $HClO^3$ comme substances catalytiques.

Sur le graphite artificiel et le platine iridié employés comme anodes

Par **M. F. Foerster**

(Laboratoire électrochimique de l'Institut technique de Dresde)

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, 1902, p. 143)

Le graphite artificiel, comme on le sait, est préparé au four électrique par deux procédés, dûs à Girard et Street et à Acheson. Ces deux procédés ont été assez souvent discutés, de sorte que l'on peut admettre leurs principes comme connus.

Le premier est exploité déjà depuis longtemps par la Compagnie française « Le Carbone », et depuis le printemps de l'année dernière elle a entrepris la fabrication d'anodes en graphite en plus grande quantité dans son usine de Savoie. C'est avant l'entreprise de cette fabrication que datent les essais sur le graphite artificiel ; et les expériences de Sprösser (1) montrèrent que les anodes en graphite artificiel pour l'électrolyse des chlorures alcalins étaient bien supérieurs au point de vue de leur résistance chimique à presque tous les charbons amorphes. Il était donc intéressant d'étendre ces expériences au graphite Acheson et dans ce qui va suivre nous communiquerons les résultats obtenus, pour montrer la supériorité des anodes en graphite artificiel sur celles en carbone amorphe, employées dans l'électrolyse des solutions aqueuses. On sait aussi depuis longtemps que le graphite naturel n'est pas utilisable à cause de l'inégalité de sa structure et de sa teneur en cendres.

L' « International-Acheson-Graphite-Company » prépare du graphite en morceaux cylindriques et prismatiques, les premiers ayant jusqu'à 12,5 cm. de diamètre, les autres jusqu'à 13,5 × 13,5 cm^2 de coupe transversale et une longueur de 90 centimètres. Le prix est d'environ 1 franc le kilogramme. Ces barres peuvent être employées immédiatement comme anodes, mais si l'on veut des anodes en plaques plus grosses, on scie les prismes dans le sens de leur longueur et on joint les différentes pièces ensemble. La très grande facilité avec laquelle le graphite se laisse travailler permet d'effectuer sans difficulté de pareilles opérations.

Le graphite Acheson a une composition assez régulière, même dans les morceaux les plus gros et il possède à sa surface, aussi bien qu'aux coupes transversales, l'aspect gras et brillant d'un bon graphite naturel. Son poids spécifique vrai a été trouvé, sur quatre échantillons, d'une moyenne de 2,14, son poids spécifique apparent de 1,65, d'où l'on peut déduire le volume des pores qui est de 22,9 %. Le graphite Acheson n'est donc pas moins poreux que le graphite « Le Carbone » et sa faible teneur en cendres en est aussi un avantage ; elle a été trouvée de 0,83 %.

Pour étudier l'attaque du graphite, employé comme anode, on s'est servi de plaques ayant 0,7 cm. d'épaisseur, et 4 × 6,5 cm^2 de surface. Celles-ci ont été prises au centre d'un morceau de graphite prismatique ayant 7 × 7 cm^2 de coupe transversale ; car la transformation du carbone en graphite au four électrique se faisant de l'extérieur à l'intérieur, on peut conclure de la manière dont se comportent les parties intérieures à celle dont se comportent les parties extérieures et pas inversement. La marche et les calculs des expériences sont ceux décrits par Sprösser. On a employé pour les expériences 1, 2, 4, 5 et 6 un courant de 2 ampères, donc une densité anodique de 0,04 amp./cm^2.

a) Anode de graphite servant à l'électrolyse d'une solution neutre de chlorure de sodium à 20 % en présence de chromate à la température de 60°.

EXPÉRIENCE I

Temps depuis le commencement de l'électrolyse Heures	Réduction en %	Formation d'oxygène en %	Dépense de courant d'après l'analyse des gaz	Courant dépensé pour la formation de CO^2 en %	Oxygène de l'hypochlorite en grammes dans 100 cc.
1/2	0,8	18,9	80,3	1,1	0,098
1	0,4	23,9	75,7	1,5	0,128
2	0,1	26,8	73,1	2,2	0,120
3	0,5	23,3	76,2	9,4	0,104
4	0,7	22,7	76,4	5,1	0,108
6	0,5	22,0	77,5	5,0	0,108

Dans le voltamètre à cuivre dépôt de 15,53 gr. Cu = 3,907 gr. O.

Dans l'électrolyse il se forme de l'oxygène actif : 2,775 gr. = 71,04 % et dans l'analyse des gaz on trouve 77,3 % de dépense de courant, donc 6,3 % sont employés à l'attaque de l'anode.

(1) *Zeitschrift für Elektrochemie* VII ; 971, 987, 1012, 1027, 1071, 1083.
(2) *Loc. cit.* VIII ; 975.

EXPÉRIENCE II

Temps depuis le commencement de l'électrolyse Heures	Réduction en %	Formation d'oxygène en %	Dépense de courant d'après l'analyse des gaz	Courant dépensé pour la formation de CO^2 en %	Oxygène de l'hypochlorite en grammes dans 100 cc.
1/2	0,4	16,0	83,6	—	0,092
1	0,5	23,9	75,6	0,8	0,128
2	0,2	27,9	71,9	1,8	0,136
3	0,5	24,6	74,9	3,6	0,112
4	0,9	21,7	77,4	4,3	0,108
5	0,5	22,8	76,7	5,5	0,104

Dans le voltamètre à cuivre, dépôt de 15,54 gr. Cu = 3,909 gr. O.

Dans l'électrolyte il se forme de l'oxygène actif : 2,656 gr. = 67,9 % et dans l'analyse des gaz on trouve 76,3 % de dépense de courant ; donc 8,4 % sont employés à l'attaque de l'anode.

L'électrolyse d'une solution neutre de chlorure alcalin avec une anode de graphite concorde bien avec celle faite par Sprösser avec une anode en carbone amorphe. Cependant le courant qui a servi à l'attaque de l'anode du graphite américain est en moyenne de 7,4 % moindre que celui trouvé par Sprösser pour le carbone amorphe et aussi pour le graphite français dans les mêmes conditions d'expérience. Ce fait ne doit pas surprendre, car on a trouvé aussi que la vitesse d'attaque du graphite par les oxydants peut être bien différente selon la température à laquelle il a été exposé dans le four électrique (1).

L'attaque légère qu'a subie le graphite dans l'électrolyse des chlorures alcalins correspond à la petite quantité d'acide carbonique formé et même, après le passage prolongé d'un fort courant, le graphite conserve cette grande résistance vis-à-vis des réactifs chimiques.

Dans une troisième expérience, on a préparé du chlorate de potasse en faisant passer pendant 100 heures un courant de 12 ampères, donc 0,12 amp./cmq. dans une solution neutre de chlorure de potassium renfermant du chromate à la température de 45° et en se servant d'une anode de 1 décimètre carré. Avec une tension de 3,25-3,40 volts on a eu un rendement de 57 % des courants, tandis qu'avec une anode en platine dans les même conditions le rendement était de 66 %. Le chlorure de potassium était coloré en gris par de petites particules de graphite détachées et qu'on arrive facilement à éliminer par une cristallisation.

b) Electrolyse d'acide sulfurique à 20 % à 18° en employant une anode de graphite.

EXPÉRIENCE IV

Temps depuis le commencement de l'électrolyse Heures	Courant employé à : Formation d'oxygène en %	Oxydation du graphite %	Formation d'acide carbonique en %	Temps depuis le commencement de l'électrolyse Heures	Courant employé à : Formation d'oxygène en %	Oxydation du graphite %	Formation d'acide carbonique en %
1/2	6,3	93,7	38,6	5 1/2	5,5	94,5	63,8
1	6,8	93,2	52,6	7	4,0	96,0	63,0
2	6,3	93,7	60,2	9	4,1	95,9	66,0
3 1/4	6,0	97,0	63,8	25	4,8	95,2	64,3

Cette expérience montre que l'attaque du graphite dans l'électrolyse de l'acide sulfurique à 20 % est la même que celle des anodes en charbon amorphe dans les mêmes conditions. Pendant l'électrolyse, la solution se colore en noir, mais s'éclaircit complètement après l'interruption du courant avec dépôt d'une poudre de graphite. Le poids du précipité était de 6,75 gr. D'après l'analyse des gaz, il devait y avoir 6 grammes de graphite brûlé dans les expériences 4 et 5, si le tout était transformé en acide carbonique. Si l'on pense que dans la substance déposée se trouve aussi l'oxyde graphitique et que, d'après les expériences de Sprösser pour le charbon amorphe dans l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu, la proportion des pertes en poids de l'attaque chimique et du dépôt mécanique a été trouvée de 1 : 2,5, il en résulte que le graphite s'est montré très favorable relativement à l'oxydation, suivie de la désagrégation mécanique.

Comme le montre l'expérience 4, les 2/3 de l'oxygène anodique, qui brûle l'anode de graphite, se transforment en acide carbonique; quant au 3e tiers, on ne peut dire d'une façon certaine ce qu'il devient. Il y a très probablement une certaine quantité d'oxyde graphitique formé, mais ce dernier ne se laisse pas séparer de la poudre de graphite qui l'enveloppe. Dans l'électrolyte il ne se forme pas de combinaison organique attaquable par le permanganate de potasse. On ne trouve pas non plus dans le graphite trace de terre végétale brune, soluble dans les alcalis très étendus, et que l'on rencontre toujours en assez grande quantité dans le charbon amorphe, ce qui est encore une preuve de la transformation totale du carbone en graphite.

(1) FITZGERALD. — (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 20, 443-445) sur la grande résistance chimique du graphite Acheson.

c) Anode de graphite en présence d'une solution de soude double normale.

Expérience V. — Température 20°

Temps depuis le commencement de l'électrolyse Heures	Emploi du courant à l'anode pour		Temps depuis le commencement de l'électrolyse Heures	Emploi du courant à l'anode pour	
	Formation d'oxygène °/0	Oxydation du graphite °/0		Formation d'oxygène °/0	Oxydation du graphite °/0
2	100,0	0,0	8	97,4	2,6
6	98,0	2,0	24	98,0	2,0

Dans l'électrolyse d'une solution de soude on peut considérer l'attaque du graphite comme nulle, car ici on n'a pas à craindre les mêmes inconvénients qu'avec du charbon amorphe, c'est-à dire la formation de produits d'oxydation bruns, solubles dans les alcalis. Même à chaud, où l'attaque du graphite par la soude est plus sensible, l'électrolyse ne se colore que faiblement en jaune. On évitera donc d'employer dans l'électrolyse des solutions alcalines des anodes en charbon amorphe et on leur substituera avec avantage les anodes en graphite. Celles-ci sont aussi employées aux Etats-Unis dans l'électrolyse des solutions de cyanure double d'or et de potassium.

Le tableau suivant donne un aperçu du courant employé, dans certains électrolytes, à l'oxydation des anodes de graphite Acheson et de charbon amorphe.

Electrolyse	Courant dépensé à l'oxydation d'une anode	
	de graphite	de charbon amorphe (1)
Solution de soude double anormale à 20°.	2 °/0	50-78 °/0 exceptionnellement 14 °/0
Solution de chlorure de sodium à 20 °/0 contenant du chromate à 60°	7,4 °/0	12-41 °/0
Acide sulfurique à 20 °/0 à 18°	94-96 °/0	85-97 °/0

On voit que la différence d'oxydation du graphite et du charbon amorphe par l'oxygène anodique n'est pas constante, et que plus la concentration hydroxylique est grande, plus le potentiel anodique est plus bas et d'autant plus le graphite dépasse en résistance chimique même le meilleur charbon amorphe. Avec un potentiel élevé, comme dans l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu, la différence disparaît, presque tout l'oxygène formé est employé aussi bien pour le graphite que pour le charbon amorphe à la combustion du carbone de l'anode.

Au point de vue de la technique, on doit aussi considérer le prix du graphite artificiel qui ne diffère pas beaucoup de celui des meilleures anodes en charbon amorphe ; le peu de déchets du graphite et la facilité avec laquelle il se laisse travailler doivent être pris en considération.

Cependant les anodes en graphite ne sont pas inattaquables, comme le montrent les expériences d'électrolyse des chlorures alcalins. Au bout d'un temps plus ou moins long on est obligé de les remplacer. C'est pourquoi le platine, plutôt le platine iridié, grâce à sa grande résistance aux réactifs chimiques, est le matériel idéal pour l'électrolyse des chlorures alcalins. Du reste, on est arrivé à faire des anodes en platine iridié si légères que leur prix peut faire concurrence aux anodes de charbon. Les difficultés rencontrées autrefois dans la fabrication d'anodes en platine iridié légères et à grande surface étaient de deux sortes. D'abord les feuilles minces de platine iridié avaient une tendance à se casser facilement et c'est W. C. Heraeus de Hanau qui a montré que cette cause était due à la teneur en ruthénium. Le platine et l'iridium purs forment des alliages d'une très grande solidité et se laissent laminer en feuilles très minces. La deuxième difficulté c'est que les feuilles de platine iridié ne sont pas très rigides et que pour de grande densité de courant la répartition régulière de ce dernier n'est pas sûre ; W. C. Heraeus de Hanau tourne ces difficultés en soudant à un tube de verre, fermé à sa partie inférieure, quelques fils de platine iridié très fins, parallèles les uns aux autres et perpendiculaires au tube de verre. Sur ceux-ci on dispose ensuite une feuille de platine iridié de 2 centimètres de largeur et 0,0075 mm. d'épaisseur. Des fils de cuivre, qui se trouvent dans le tube de verre et qui sont reliés aux fils de platine iridié amènent le courant. De cette façon on arrive à avoir des électrodes de résistance convenable, ayant une surface totale de 2 décimètres carrés et ne demandant pour leur préparation que 2 grammes de platine iridié, ce dernier renfermant 90 °/0 de platine et 10 °/0 d'iridium. Or, les électrodes de platine employées jusqu'à présent étaient faites avec de la tôle de platine de 0,03-0,05 millimètres d'épaisseur et contenaient par conséquent 4-6, 5 fois plus de platine que les électrodes nouvelles. M. A. Chilesotti a fait quelques expériences avec ces électrodes en platine iridié pour étudier leur conductibilité et leur stabilité. Une électrode nouveau modèle fut employée comme anode et cathode dans la préparation du chlorate de potasse, par électrolyse d'une solution neutre de chlorure de potassium contenant du chromate à la température de 45° avec un courant de 1 000 ampères-mètres carrés. Même après le passage de 2500 ampères-heures on ne remarqua pas la moindre détérioration. On n'a pas fait d'expériences à de plus hautes températures.

La conductibilité d'une électrode, formée d'une feuille excessivement mince, a été trouvée identique à celle d'une anode en platine iridié de même forme et même grandeur et de 0,2 mm. d'épaisseur.

(1) Comp. les expériences de Sprösser.

RÉSINES

Sur la composition de la colophane

Par le Dr Robert Henriques

(*Chem. Revue über die Fettund Harz-Industrie*, t. VI, p. 106-111)

Les essais exposés dans ce Mémoire ont été tentés en vue de répondre aux questions suivantes :

1° La colophane est-elle exempte d'éthers ou bien les nombres obtenus jusqu'à présent dans la détermination de son indice d'éther indiquent-ils réellement qu'elle en contient ?

2° Dans le premier cas, quelle est la cause de cet indice d'éther, quelles sont les réactions chimiques auxquelles peut être attribuée l'existence de cet indice ?

3° De quelles classes de combinaisons doit-on, d'après cela, admettre l'existence dans la colophane ?

Mes expériences n'ont porté en fait, jusqu'à présent, que sur deux échantillons de colophane d'origine différente, tous deux de couleur assez foncée : mes essais antérieurs m'ont montré en effet que c'est dans ce cas que l'on obtient les indices d'éther les plus élevés, et aussi — ce qui paraîtra très important dans la suite de ces recherches — les proportions les plus élevées de matière insoluble dans l'éther de pétrole.

J'ai étudié d'abord la saponification de ces échantillons en opérant exclusivement à froid, parce que la saponification chaude donne lieu à des virages très peu nets, et que, pour des raisons qui seront exposées plus loin, il est difficile d'y éviter des décompositions.

Les résultats de ces mesures sont les suivants :

Colophane A (2,0 à 2,4 gr.)

Indice d'acide	Titre de la liqueur alcaline	Durée de la saponification froide (en heures)	Indice de saponification	Indice d'acide de retour
159,0	< N/2	16	179,4	—
159,0	—	—	179,8	158,1
—	N/2	—	180,7	158,1
—	—	—	180,2	—
—	—	40	183,6	158,5
—	N	16	183,0	—
—	—	—	182,8	—
—	—	40	186,7	164,9

Colophane B (2,0 à 2,25 gr.)

Indice d'acide	Titre de la liqueur alcaline	Durée de la saponification froide (en heures)	Indice de saponification	Indice d'acide de retour
158,3	< N/2	16	178,8	—
158,7	—	—	180,5	152,8
158 3	N/2	—	189,1	152,8
—	—	—	189,8	153,1
—	—	40	192,0	—
—	N	16	189,7	—
—	—	—	188,9	—
—	—	40	193,9	152,0

L'indice d'acide a été mesuré par la méthode habituelle, en titrant directement la solution alcoolique de colophane par une liqueur aqueuse de soude N/2. Pour la saponification, les premiers essais ont été effectués en dissolvant 2 à 2,4 gr. dans 10 à 15 centimètres cubes d'alcool, et traitant par 25 centimètres cubes de lessive alcaline. Ce mode opératoire ayant fourni des valeurs un peu faibles, les essais suivants ont été faits en traitant directement la substance par la lessive alcaline. Après 10 minutes d'agitation, j'ai obtenu de la sorte une solution claire qui a été ensuite abandonnée au repos.

Comme on le voit, un repos de 16 heures environ, à froid, avec une lessive N/2, fournit des nombres bien concordants ; mais les nombres obtenus vont en croissant si l'on prolonge la digestion de 24 heures, et deviennent en général aussi forts que ceux que fournit une lessive N après 16 heures de digestion. Ces derniers augmentent aussi un peu par l'effet d'une digestion plus prolongée. Jusqu'à présent, j'effectuais en général mes déterminations des constantes de la colophane en faisant digérer, pendant une nuit (16 heures) environ 2 gr. de substance avec 25 centimètres cubes de lessive N/2 : les résultats qui précèdent me font douter si les nombres exacts ne sont pas ceux, plus élevés d'environ 3 unités, que fournit l'emploi d'une lessive plus concentrée. Ce point, bien qu'il n'ait pas une importance capitale, demande à être élucidé par des essais concluants sur un grand nombre d'échantillons.

K. Dieterich a cherché à démontrer que la colophane est exempte d'éthers en se basant sur ce fait que ni lui, ni aucun autre n'ont pu en déduire, par saponification, de corps de nature alcoolique. Comme toute preuve indirecte, celle-ci est discutable et, en fait, Schick (1) a déclaré récemment qu'il admettait jusqu'à nouvel ordre dans la colophane la présence d'éthers. Cette discussion, fréquemment poursuivie de part et d'autre, pourrait être close expérimentalement, une fois pour toutes, par quelques expériences très simples. Si l'indice d'éther de la colophane est dû à la saponification d'éthers réellement existants, cette saponification doit donner naissance à de nouvelles quantités d'acides. Si alors, la saponification une fois terminée, on met en liberté les acides contenus dans la liqueur, si on les lave de manière à les débarrasser complètement de l'acide minéral entraîné, et si l'on détermine de nouveau leur indice d'acide, en le rapportant à la quantité initiale de substance employée pour la saponification, on obtient un indice d'acide, que je propose d'appeler « indice d'acide de retour », et qui est plus grand que l'indice d'acide initial, s'il y a eu réellement saponification d'éthers, tandis qu'il lui est égal dans le cas contraire.

Pour résoudre ainsi la question, j'ai, dans trois expériences faites sur chaque échantillon, et après avoir terminé la mesure de l'indice de saponification, déterminé l'indice d'acide de retour, et cela par deux procédés différents. Dans les deux premiers essais, une fois la titration terminée, l'alcool a été éliminé par évaporation au bain-marie ; on a dilué avec de l'eau, et précipité les acides résiniques par l'acide chlorhydrique, une fois à froid, une fois à chaud ; on filtre et on lave avec soin pour enlever l'excès d'acide, une fois à chaud, une fois à froid. Dans le troisième essai, au contraire, l'alcool n'a pas été éliminé d'abord, mais la solution neutre résultant de la saponification a été immédiatement diluée avec de l'eau ; on a précipité les acides, puis éliminé l'alcool par distillation du liquide dilué, et terminé l'opération comme plus haut. Dans tous les cas, les acides régénérés, bien lavés et exempts d'acides minéraux, ont été dissous sur le filtre par l'alcool bouillant, et la liqueur a été introduite par filtration dans le flacon ayant servi au début de l'opération et contenant encore de petits fragments de colophane. Dans la solution alcoolique ainsi obtenue, l'indice d'acide est déterminé de nouveau, et on rapporte le résultat à la quantité de substance initiale employée pour la saponification. Les résultats exposés plus haut montrent qu'avec du soin on peut éviter les causes d'erreur que comporte cette méthode.

Avec la colophane A, les indices d'acide de retour se sont trouvés concordants, à moins d'une unité près, avec l'indice d'acide initial ; l'indice d'éther disparaît donc instantanément lorsqu'on reprécipite, soit à froid, soit à chaud, les acides saponifiés. Un dédoublement d'éthers-sels n'est donc pas possible ici, et la différence indéniable que présentent l'indice d'acide et l'indice de saponification doit être attribuée, selon la définition de Benedikt (2) à un « indice d'éther persistant ». On pourrait objecter que la séparation de l'alcool par distillation peut être accompagnée d'une éthérification, fixant sur une partie de cet alcool les acides nouvellement formés pendant la saponification ; mais cette hypothèse est exclue par l'identité du résultat fourni par la troisième expérience, dans laquelle l'ordre des opérations a été modifié de manière à rendre cette éthérification impossible.

La colophane B a donné des résultats très concordants entre eux, mais notablement inférieurs aux indices d'acide primitifs. Je ne puis me prononcer pour le moment sur la cause de ce phénomène, mais en tout cas, il exclut formellement la possibilité de l'existence d'éthers-sels dans cette colophane.

Comme on l'a vu, la saponification avec lessive normale, prolongée pendant 40 heures, donne des nombres un peu plus hauts que les indices de saponification déterminés autrement. Comme il est possible que, dans ce cas, l'alcali exerce une action destructrice, la mesure de l'indice d'acide de retour doit donner alors des nombres plus élevés, par suite de la formation d'acides insolubles dans l'eau et de poids moléculaire moindre. C'est bien ce qui se produit pour la colophane A, mais non pour la colophane B, de sorte que la question reste encore non résolue, et que l'on ne peut savoir par là quel est le procédé vraiment rigoureux de saponification de la colophane.

Dans tous les cas, les essais précédents montrent avec certitude que la colophane ne contient pas d'éthers-sels, et que cependant elle possède un indice d'ether bien défini, dont la valeur, pour les deux échantillons étudiés, est assez élevée (21-35), et que l'on peut appeler un indice d'éther persistant. On peut en conclure que la colophane contient des lactones : c'est en effet, comme on le sait, la seule classe de corps qui, tout en donnant des sels par l'action d'un excès d'alcali, perdent instantanément, en liqueur acide, leurs groupes acides (carboxyliques), par un phénomène de déshydratation.

Reste à isoler ces lactones et à étudier leurs propriétés. Dans ce but, trois méthodes différentes ont été employées.

1° On a neutralisé exactement une quantité notable de colophane ; les matières non combinées à l'alcali, c'est-à-dire les matières insaponifiables et les lactones, ont été agitées avec de l'éther ; la solution obtenue a été saponifiée à part, et le savon formé a été séparé des matières insaponifiables. La lessive alcaline ainsi obtenue, saturée par un acide, doit fournir les lactones ;

2° On a saponifié directement la colophane et séparé les matières insaponifiables par l'éther ; la solution alcaline a été acidulée et les acides et lactones reprécipités ont été repris par l'éther. La liqueur éthérée, additionnée d'un peu d'alcool, a été exactement neutralisée, de manière que les acides sont seuls passés dans la liqueur alcaline, les lactones restant seuls dans l'éther et se trouvant ainsi séparées.

3° Enfin on a encore neutralisé exactement une solution de colophane, dilué avec de l'eau et précipité par une solution aqueuse de chlorure de calcium. Il se précipite, mélangés aux lactones et à la matière insaponifiable, les sels de calcium des acides résiniques. Ce mélange est filtré, lavé, séché, puis épuisé par l'acétone dans l'appareil à extraction de Soxhlet, ce qui a pour effet de dissoudre les corps neutres, mais non les sels de calcium. La solution acétonique est ensuite évaporée, et le mélange résiduel de lactones et de matière insaponifiable est séparé comme plus haut.

---

(1) Schick. — *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899, p. 28.

(2) Benedikt-Ulzer. — *Analyse der Fette*, p. 180. Cette dénomination provient de ce fait que les acides reprécipités fournissent le même indice d'éther que la matière primitive. M. V.

Ces trois méthodes n'ont fourni que très peu ou point (1 à 1/2 % de la colophane employée) de corps de nature lactonique ; dans la plupart des cas, elles ont donné seulement des acides résiniques et de la matière insaponifiable.

Chacune de ces deux parties de la colophane ayant été examinée séparément au point de vue de l'existence d'un indice d'éther, il est arrivé que la matière insaponifiable, formée d'hydrocarbures ou d'alcools, ne donne, comme on pouvait s'y attendre, aucun indice d'éther, tandis que les acides résiniques donnent au contraire un indice de saponification notablement supérieur à leur indice d'acide. Dans des expériences quantitatives faites dans ce but on a trouvé pour les matières insaponifiables environ 12 % pour la colophane A, et 8 % pour la colophane B. En laissant de côté les corps de nature actuellement inconnue, je ne vois qu'une seule catégorie de combinaisons qui se comportent ainsi : ce sont les acides lactoniques, comme par exemple l'acide paraconique, qui, à côté de groupes carboxyles libres, en contient d'autres à l'état d'anhydrides (liaisons lactoniques), et qui par suite, tout en donnant par titration directe des sels alcalins faiblement basiques, donnent aussi par l'action prolongée d'un excès d'alcali, des sels fortement basiques.

K. Dieterich a essayé d'expliquer d'une façon différente l'excès d'alcali qu'exige la saponification ou la titration par reste effectuée par sa méthode. Il suppose qu'il y a dans la colophane des acides si faibles, qu'ils ne peuvent fixer de l'alcali que progressivement et après plusieurs heures de contact. Je ferai observer que l'existence de corps aussi surprenants n'est pas chimiquement vraisemblable, et qu'il faudrait des raisons bien fortes pour en admettre la possibilité. Ces raisons, Dieterich ne les a point données : il se contente de dire que Tschirch et ses élèves ont trouvé de tels acides dans d'autres résines, et il cite (1) uniquement, comme référence, le travail de Tschirch et Balzer sur la sandaraque et celui de Tschirch et Glimmann sur le Dammar. L'existence de ces acides résiniques particulièrement faibles fût-elle démontrée dans ces corps, ce ne serait pas une raison suffisante pour conclure qu'il y a de tels acides dans la colophane : mais il n'en est même pas question dans ces deux travaux ! Le dernier (2) décrit seulement un acide résinique, l'acide Dammarolique, dont le titrage, en vue de la détermination du poids moléculaire, se fait directement au moyen de l'alcali normal ; le premier (3) décrit deux acides, l'acide sandaracolique et l'acide callitrolique. On n'a pas de données sur la basicité de ce dernier acide ; pour l'autre, d'après l'ancien procédé de Mills, il est dissous dans un excès de lessive alcaline normale aqueuse, et titré en retour par l'acide chlorhydrique. Il n'est nullement dit que l'un de ces deux acides soit particulièrement faible. Dans cette circonstance comme dans un cas antérieur, Dieterich ne peut éviter le reproche d'avoir fait une citation inexacte. J'ai fait des recherches à ce point de vue (dans tous les autres travaux de Tschirch et de ses élèves, dans ceux du moins que j'ai pu me procurer, car je ne puis répondre de n'avoir omis aucune publication de ce laborieux et fécond pharmacologe) ; je n'ai pu trouver nulle part d'indication relative à des acides résiniques d'une si surprenante faiblesse.

Mais il n'est pas grand besoin, sur ce point, de références bibliographiques ni de considérations théoriques. Chacun peut s'assurer, par des expériences très simples, qu'il ne peut être aucunement question de la présence, dans la colophane, d'acides d'une telle faiblesse. C'est ainsi que tous les acides de la colophane se dissolvent facilement dans une solution aqueuse froide de carbonate de sodium. Si l'on traite de la colophane par une solution de carbonate de sodium froide et pas trop en excès, on constate que cette solution cède à l'éther presque uniquement des matières non saponifiables, et que ces parties solubles dans l'éther n'ont ni indice de saponification ni indice d'acide appréciable. Où passent alors les acides faibles de Dieterich ? Des acides faibles ne se dissolvent pas dans les carbonates alcalins et ne donnent pas de sels alcalins sensiblement indissociables. Les anhydrides d'acides ne se dissolvent pas non plus dans les carbonates alcalins, et si Dieterich soutient (4), avec quelques auteurs anciens, mais contrairement à tous les travaux récents, que la colophane est formée principalement d'anhydride abiétique, il serait de son devoir, soit de démontrer que la colophane contient des constituants insolubles dans les carbonates alcalins mais donnant des sels avec les alcalis caustiques, soit de caractériser mieux ce groupe particulier d'anhydrides d'acides solubles dans les carbonates alcalins, et sur lesquels la chimie organique ne sait encore rien.

Contrairement à l'opinion de Dieterich, je crois pouvoir conclure des faits cités plus haut que la colophane, en dehors des matières insaponifiables, contient uniquement une série d'acides résiniques relativement forts, dont quelques uns sont des acides lactoniques.

Je ne connais pas de réactions caractéristiques des acides lactoniques en général. Il est donc nécessaire d'isoler ceux que contient la colophane ou tout au moins de les concentrer autant que possible. Les expériences suivantes ouvrent à cet égard une voie nouvelle, qui n'est pas encore complètement aplanie. J'avais remarqué autrefois que, dans la colophane, l'insolubilité dans l'éther de pétrole et la grandeur de l'indice d'éther vont toujours de pair ; le fait bien connu (Fahrion) que les acides-phénols sont insolubles dans l'éther de pétrole, et la parenté indéniable qu'ils présentent avec les acides lactoniques, m'ont conduit à penser à isoler ces derniers au moyen de ce dissolvant. Il arriva en fait que mes deux échantillons de colophane contenaient une forte proportion de matière insoluble dans l'éther de pétrole : en chiffres ronds 45 % dans l'échantillon A, 40 % dans l'échantillon B. Pour la colophane A, le manque de substance ne m'a permis de faire que deux expériences :

	Indice d'acide	Indice d'éther
Partie insoluble dans l'éther de pétrole.	177,2	50,7
Partie soluble » »	176,9	5,1

(1) K. Dieterich. — *Zeit. für angewandte Chemie*, année 1899, p. 100.
(2) Tschirch et Balzer. — *Arch. der Pharm.* année 1896, t. CCXXXIV, p. 585.
(3) Tschirch et Glimmann. — *Arch. der Pharm.* année 1896, t. CCXXXIV, p. 286.
(4) Dieterich. — *Zeit. für angew. Chemie*, année 1898, p. 916.

L'échantillon B a donné, par des expériences faites plus en grand, les résultats suivants :

50 grammes additionnés d'un poids 4 ou 5 fois plus grand d'éther de pétrole, ont été mis à digérer pendant une nuit. Au matin, la solution jaune et limpide ainsi obtenue fut décantée, et le résidu fut chauffé 4 fois avec de l'éther de pétrole, la solution trouble étant décantée à chaud. Le résidu ainsi purifié fut dissous dans une solution chaude de carbonate de sodium, la solution presque claire obtenue fut refroidie et filtrée à froid. La liqueur obtenue, contenant à l'état de sels de sodium les acides de la colophane insolubles dans l'éther de pétrole, fut acidulée ; les acides reprécipités furent filtrés, lavés et séchés. Après pulvérisation, on les chauffa encore, pour plus de sûreté, avec de l'éther de pétrole ; puis on en fit une dissolution dans l'éther, on filtra, on sépara l'éther par distillation, et on sécha le résidu à 100°. Deux expériences ont donné ainsi :

1° 18 gr. = 36 °/₀ d'acides insolubles dans l'éther de pétrole
2° 18,6 gr. = 37,2 °/₀ » »

D'autre part, on a évaporé les extraits éthérés, dissous le résidu dans une solution de carbonate de sodium, et extrait plusieurs fois cette solution froide et filtrée avec de l'éther, de manière à éliminer toute la matière insaponifiable ; on a reprécipité les acides, on les a repris encore une fois avec beaucoup d'éther de pétrole froid, on a filtré, évaporé le dissolvant et enfin séché le résidu à 100°. On a ainsi obtenu les acides résiniques solubles dans l'éther de pétrole sous forme d'un produit d'un jaune très clair, rappelant à ce point de vue les meilleures qualités de colophane, et se laissant titrer exactement avec la plus grande facilité. On a obtenu ainsi :

Indice d'acide . . . 164,4
Indice d'éther . . . 4,0 à 4,8 (par saponification avec l'alcali N/2)

Par des redissolutions répétées dans beaucoup d'éther de pétrole, cet indice d'éther, qui est déjà très faible, peut certainement être encore abaissé. Il provient de ce qu'une petite quantité d'acides insolubles dans l'éther de pétrole se trouve entraîné en dissolution par les acides solubles. Schick [1] a déjà montré qu'une solution de colophane dans une faible quantité d'éther de pétrole se trouble par l'addition d'une grande quantité de ce dissolvant ; et j'ai observé de mon côté que lorsqu'on redissout dans de l'éther de pétrole frais des acides solubles dans ce dissolvant, on obtient toujours une solution trouble, qu'il faut clarifier par filtration.

Il était plus important d'étudier les acides insolubles dans l'éther de pétrole. Ceux-ci étaient notablement plus foncés que la partie soluble, et donnaient surtout avec les alcalis des solutions colorées en brun rouge intense. La titration exacte de ces acides au moyen de la phtaléine n'est donc point facile, et l'on peut tout au plus, avec beaucoup de peine, garantir une approximation de 1 à 2 dixièmes de la quantité de lessive N/2 employée. Ce sont aussi ces acides insolubles dans l'éther de pétrole qui rendent difficile la titration précise d'un grand nombre d'échantillons de colophane : les colophanes claires, en majeure partie solubles dans l'éther de pétrole, donnent toujours des virages très nets. Voici les résultats fournis par la mesure des indices d'acide et de saponification des acides insolubles :

Indice d'acide	Titre de la liqueur alcaline	Durée de la saponification froide (en heures)	Indice de saponification	Indice d'acide de retour
152,5	N/2	16	195,6	144,8
151,3	—	—	194,6	—
151,7	—	—	200,8	147,6
—	—	—	201,6	—
—	N	—	213,3	142,3
—	—	—	199,9	—
—	N/2	Saponification chaude	274,4	—
—	—	—	324,0	317,8

Pour la saponification froide, on opéra chaque fois sur environ 2 grammes avec 25 centimètres cubes de lessive. On a obtenu ainsi des nombres assez divergents, qui ont été encore accrus par l'emploi d'une lessive normale. Mais il ne paraît pas s'être produit de décompositions, car les indices d'acide de retour obtenus dans ce cas se sont trouvés un peu inférieurs aux indices d'acide initiaux. Si l'on fait au contraire bouillir ces acides avec de la lessive N/2 au réfrigérant ascendant, on peut, suivant la durée de la réaction, obtenir des indices de saponification aussi élevés qu'on le désire, comme le montrent les deux derniers essais. Mais alors l'indice d'acide de retour montre nettement qu'il y a eu décomposition, et non pas seulement saponification ; cet indice est en effet presque aussi élevé que l'indice de saponification, et très supérieur à l'indice d'acide initial. Du reste, les acides ainsi reprécipités ont perdu leur insolubilité dans l'éther de pétrole, et donnent avec ce dissolvant des solutions jaune foncé. Au contraire, les acides reprécipités après saponification froide ne colorent pas l'éther de pétrole, et donnent les valeurs suivantes, très concordantes avec les valeurs initiales :

Indice d'acide 154,2
Indice de saponification . . . . 194,3 (lessive N/2)

Les savons des acides insolubles dans l'éther de pétrole, aussi bien les savons acides obtenus dans la mesure de l'indice d'acide, que les savons neutres formés par saponification, ne sont pas dissociables par l'eau.

(1) *Zeit. für angewandte Chemie*, année 1899 p. 27.

D'après ce qui précède, il est à peine besoin d'autres preuves pour montrer que l'indice d'éther constant des colophanes insolubles dans l'éther de pétrole doit être attribué à l'hydrolyse des groupes lactoniques dans des acides lactoniques. Néanmoins, voici encore deux expériences qui confirment cette conclusion.

A la suite des déterminations d'indices d'acide et de saponification qui précèdent, l'alcool fut séparé par distillation de la solution neutralisée, celle-ci fut diluée d'eau et traitée par une solution de chlorure de calcium. Les sels de chaux formés furent séparés par filtration, lavés, et traités par l'alcool bouillant, dans lesquels ils entrèrent en dissolution en majeure partie. Dans la solution alcoolique filtrée, on élimina encore l'alcool par distillation, on traita par l'eau, et les sels de chaux ainsi reprécipités et purifiés furent filtrés, lavés et séchés. On y détermina la proportion de chaux, ce qui donna les résultats suivants :

	Après neutralisation	Après saponification
CaO °/₀	7,11	9,30

Ceci prouve donc encore une fois que la saponification fournit des sels plus riches en métal que la neutralisation.

Reste à isoler à l'état pur ces acides lactoniques, dont l'existence dans la colophane est ainsi devenue très vraisemblable, et à faire l'étude de leurs propriétés. Mais la fixation exacte du point où la rupture des groupes lactoniques est complète, sans que la décomposition ait commencé, — autrement dit, la détermination tout à fait exacte de l'indice d'éther constant —, n'a pu être réalisée encore.

La réaction connue de Storch, par l'anhydride acétique et l'acide sulfurique, se produit avec les acides résiniques insolubles dans l'éther de pétrole aussi bien qu'avec les acides solubles. La nuance de la coloration obtenue et sa stabilité sont les mêmes dans les deux cas.

Le fait que les colophanes claires, presque complétement solubles dans l'éther de pétrole, ne contiennent que de petites quantités d'acides lactoniques insolubles, a été encore démontré qualitativement par des essais faits sur un troisième échantillon de colophane, de couleur claire, ce qui donnait :

Indice d'acide	164,0	
Indice de saponification	175,3 ; 176,0	(lessive N/2, à froid)

50 grammes de cet échantillon n'ont donné que 0,4 gr. d'acides insolubles dans l'éther de pétrole, correspondant tout à fait par leurs propriétés aux matières obtenues en quantité beaucoup plus forte à partir des autres échantillons étudiés.

Enfin, ces expériences une fois faites, on peut se demander s'il est vraiment si dénué de sens que le prétend Dieterich de parler d'indice de saponification et d'indice d'éther dans la colophane. Il va de soi, tout d'abord, que l'expression « indice d'éther constant » doit avoir ici le même sens que pour la stéarolactone, pour laquelle il est d'un emploi général. Il est aussi logique de juger qu'il tire son origine du dédoublement de combinaisons contenant une liaison oxygénée du type de celles qu'on observe dans les éthers. De même, l'expression « indice de saponification » est parfaitement justifiée. Car une saponification n'est pas toujours, comme dans les éthers, la formation d'un savon avec mise en liberté d'un alcool ; elle peut aussi bien consister en un dédoublement d'une autre espèce, pourvu qu'il en résulte encore un savon, c'est-à-dire un sel alcalin. Je vois d'autant moins de raison d'abandonner, dans le cas de la colophane, ces dénominations qui sont d'un usage constant dans la chimie des matières grasses, qu'il paraît juste d'appliquer aux résines, comme l'a fait Dieterich, les méthodes même employées dans la Chimie des corps gras pour la détermination de ces constantes.

Quant à la réplique récente (1) que Dieterich a adressée à mes premières remarques sur ce sujet, je puis me dispenser d'y répondre. Tant qu'il n'appuiera pas sur des faits expérimentaux les idées et les hypothèses qu'il émet sur la constitution de la colophane, je serai en droit de les considérer comme renversées par les données expérimentales contenues dans ce travail. Toutes les autres questions soulevées à ce sujet sont dénuées d'intérêt général.

Les résultats des recherches qui précèdent peuvent être résumés par les lois suivantes :

1° La colophane ne contient pas d'éthers-sels.

2° Elle ne contient pas non plus d'anhydrides d'acides, au moins en quantité notable, mais uniquement des composants insaponifiables et des acides résiniques libres.

3° Ces acides résiniques, par traitement à l'éther de pétrole, se séparent en acides normaux, solubles dans ce réactif, et en acides insolubles présentant les caractères des acides lactoniques.

4° Les premiers donnent uniquement un indice d'acide (avec un indice d'éther très faible, provenant d'une séparation incomplète) ; les derniers, au contraire, donnent, à coté d'un indice d'acide, un indice d'éther constant et un indice de saponification notablement élevés.

---

(1) *Chem. Revue über die Fett-und Harz-Industrie*, t. VI, p. 104.

Etude de la Colophane

Par **M. le Dr W. Fahrion**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1901, pp. 1197 à 1208 et 1221 à 1233; 26 novembre et 3 décembre 1901)

On sait que la colophane est le résidu que l'on obtient à partir de la résine de pin (térébenthine), lorsqu'on en élimine l'essence de térébenthine par distillation. Sa composition chimique a déjà donné lieu à beaucoup de travaux et de discussions; nous allons en rappeler les points principaux.

Dès l'année 1814, Ries (1) observa que la résine du Pinus sylvestris cristallise après un traitement par l'alcool dilué. En 1826, Baup (2) obtint aussi, à partir de la résine du Pinus Abies, un acide cristallisé, qu'il nomma acide abiétique. Une année plus tard, Unverdorben (3) prépara, à partir de la résine du Pinus abies comme de celle du Pinus sylvestris, un acide cristallisé qu'il désigna par le nom d'acide sylvique. Cailliot (4) isola à partir de la Térébenthine de Strasbourg (de l'Abies pectinata) un acide cristallisable qu'il nomma acide abiétique, mais qui n'est pas identique à l'acide abiétique de Baup (33). Trommsdorf (5), par l'analyse du sel de cuivre de l'acide sylvique, fut conduit à adopter pour cet acide la formule $C^{40} H^{60} O^4$, qui fut confirmée par Liebig (6). Rose (7) admit que la colophane résulte de l'oxydation de l'essence de térébenthine. Dumas (8) ayant établi pour cette essence la formule $C^{10}H^{16}$, Rose attribua à l'acide sylvique la formule $C^{40}H^{64}O^4$. Plus tard, il abandonna cette formule pour adopter celle de Trommsdorf. Pour la partie amorphe de la colophane, il trouva la même composition que pour la partie cristallisable. Il observa enfin qu'un long repos en solution alcoolique fait perdre à la colophane sa composition première et sa faculté de cristalliser. Laurent (9) trouva dans la térébenthine française (du Pinus maritima) et dans la colophane de Bordeaux un acide cristallisable, ayant même composition que l'acide sylvique, mais jouissant de propriétés différentes et auquel il donna le nom d'acide pimarique. Siewert (10), en comparant ces deux acides, conclut qu'ils ne sont pas identiques, mais seulement isomères : ils correspondent tous deux à la formule $C^{40}H^{60}O^4$ ou $C^{20}H^{30}O^2$. Flückiger (11) trouva que la colophane peut aussi cristalliser quand on fait passer dans sa solution alcoolique un courant de gaz chlorhydrique. Maly (12), reprenant la dénomination de Baup (2), nomma acide abiétique l'acide cristallisé qu'il obtint à partir de la colophane par un traitement à l'alcool aqueux : d'après lui, cet acide est bibasique et correspond à la formule $C^{44}H^{64}O^5$, et la colophane elle-même serait l'anhydride abiétique $C^{44}H^{62}O^4$. Si une solution alcoolique de colophane est saturée de gaz chlorhydrique, il se fait de l'acide sylvique $C^{20}H^{30}O^2$, que Maly a reconnu ultérieurement être de l'acide abiétique impur. Emmerling (13) montra que le même acide cristallisable s'extrait de la colophane, soit qu'on la traite par l'alcool dilué, soit que l'on fasse passer un courant de gaz chlorhydrique dans sa solution alcoolique. Ses analyses concordent avec la formule de Maly. Au contraire, Dietrich (14) proposa pour l'acide abiétique une formule nouvelle, $C^{40}H^{56}O^4$; il trouva pour l'acide pimarique la même composition, et combattit l'opinion de Maly, d'après laquelle la colophane serait l'anhydride abiétique. Schreder (15) obtint, en oxydant la colophane par de l'acide azotique, de l'acide isophtalique, de l'acide trimellithique et de l'acide térébique. Ciamician (16), en distillant l'acide abiétique et la colophane avec de la poudre de zinc, obtint du toluol, du métaéthylméthylbenzol, de la naphtaline, avec un résidu contenant de la méthylnaphtaline et un peu de méthylanthracène. Bruylants (17), distillant de l'acide pimarique et de la colophane avec de la chaux, obtint de l'éthylène, du propylène, de l'amylène, de l'acétone, de la méthyléthylcétone, de la diéthylcétone, du toluol, du diméthylbenzol, du méthyléthylbenzol, du térébène et du ditérébène. Liebermann (18) et Haller (19) émirent l'avis que les acides abiétique et sylvique sont identiques et isomères avec l'acide pimarique. Perrenoud (20) pensa aussi que la résine des abiétinées ne contient que deux acides, l'acide abiétique et l'acide pimarique, et révoqua en doute l'existence de l'anhydride abiétique dans la colophane. Vesterberg (21) parvint à décomposer l'acide pimarique en un acide fortement dextrogyre, l'acide dextropimarique, distillable sans décomposition dans le vide et transformable par l'acide chlorhydrique en un acide isomère qui est peut-être l'acide sylvique, —

---

(1) Ries. — *Jahrb. d. polytechn. Inst. in Wien*, t. I, p. 435.
(2) Baup. — *Ann. Chim. Phys.*, t. XXXI, p. 108.
(3) Unverdorben. — *Pogg. Ann.*, t. XI, p. 27, 230 et 393.
(4) Cailliot. — *Journ. de Pharm.*, t. XVI, p. 436; 1830.
(5) Trommsdorf. — *Lieb. Ann.*, t. XIII, p. 169; 1835.
(6) Liebig. — *Lieb. Ann.*, t. XIII, p. 174; 1835.
(7) Rose — *Pogg. Ann.*, t. XXXIII, p. 33; 1834 — t. XLVI, p. 322 — t. XLIX, p. 61 — t. XLVIV, p. 219 — t. LIII, p. 365 — *Lieb. Ann.* t. XIII, p. 184.
(8) Dumas — *Ann. Chim. Phys.*, t. L, p. 225; 1832.
(9) Laurent. — *Ann. Chim. Phys.*, t. LXV, p. 324; 1839.
(10) Siewert. — *Zeitschr. für die ges. Naturwiss.*, t. XIV, p. 311; 1859.
(11) Flückiger. — *Journ. prakt. Chem.*, t. CI, p. 235.
(12) Maly. — *Lieb. Ann.*, t. CXXIX, p. 94; t. CXXXII, p. 249; t. CXLIX, p. 244; t. CLXI, p. 115.
(13) Emmerling. — *Berichte*, t. XII, p. 1441.
(14) Dietrich. — *Thèse, Berne* 1883.
(15) Schreder — *Lieb. Ann.*, t. CLXXII, p. 93.
(16) Ciamician. — *Berichte*, t. XI, p. 269.
(17) Bruylants. — *Berichte*, t. XI, p. 447.
(18) Liebermann. — *Berichte*, t. XVII, p. 1885.
(19) Haller. — *Berichte*, t. XVIII, p. 2165.
(20) Perrenoud. — *Chem. Zeitung*, année 1885, p. 1590.
(21) Vesterberg. — *Berichte*, t. XVIII, p. 3331; t. XIX, p. 2167; t. XX, p. 3248.

et un acide fortement lœvogyre l'acide lœvopimarique ; les eaux mères contenaient encore un troisième acide. Bischoff et Nastvogel ([22]) soumirent la colophane à la distillation sous pression réduite et obtinrent du colophène $C^{20}H^{32}$ et de l'anhydride isosylvique $C^{40}H^{58}O^{3}$, pour lequel ils admirent la formule suivante :

```
   CH³               C³H⁷                 C³H⁷               CH³
   |                 |                    |                  |
   C                 CH                   CH                 C
HC —/  \— CH — HC —/  \— CH²  H²C —/  \— CH — HC —/  \— CH
H²C —\  /— CH — HC —\  /— CH — HC —\  /— CH — HC —\  /— CH²
   CH                C ———————————————— C                  CH
   |                 |                    |                  |
   C³H⁷              CO ——— O ——— CO                       C³H⁷
```

Mach ([23]), après un grand nombre d'analyses de l'acide abiétique, préparé sous forme cristallisée par les deux méthodes à partir de diverses sortes de colophane, ainsi de quelques sels cristallisables de cet acide, parvint à cette conclusion qu'il ne correspond pas à la formule $C^{20}H^{30}O^{2}$., mais bien à la formule $C^{19}H^{28}O^{2}$. Par des mesures du poids moléculaire de cet acide, il montra que les formules de Maly et de Dietrich ne peuvent lui convenir. Enfin il établit que l'acide abiétique est essentiellement différent de l'acide pimarique.

Kremel ([24]) d'une part, von Schmidt et Erban ([25]) d'autre part, appliquèrent presque en même temps aux résines les méthodes employées dans l'analyse des matières grasses. Ils constatèrent que l'indice de saponification de la colophane est plus élevé que son indice d'acide. Kremel attribua ce fait à la présence d'éthers, von Schmidt et Erban à celle d'anhydrides. Benedikt ([26]) adopta ce dernier avis, mais, considérant que la colophane possède un indice d'acide élevé et un indice d'éther assez faible, conclut qu'elle ne peut contenir qu'une faible proportion d'anhydrides. Fahrion ([27]) fit remarquer que souvent la colophane est, dans une notable proportion, insoluble dans l'éther de pétrole. Henriques ([28]) constata que l' « indice d'acide de retour », c'est-à-dire l'indice d'acide de la colophane saponifiée et reprécipitée de son savon, calculé par rapport à la quantité initiale de matière, n'est pas plus élevé que l'indice d'acide déterminé directement. Ceci montre que la colophane ne contient pas d'éthers. Si cependant son indice de saponification est supérieur à son indice d'acide, cela tient à la présence de constituants insolubles dans l'éther de pétrole, qui possèdent un indice d'éther beaucoup plus élevé que la partie soluble dans l'éther de pétrole, et qui consistent vraisemblablement en acides lactoniques. Comme la colophane est complètement soluble dans une solution de carbonate alcalin, elle ne contient pas d'anhydrides. Enfin Bruhn ([29]), dans un travail intéressant, bien que tout à fait théorique, émit les conjectures que voici : la plante produit naturellement du pinène $C^{10}H^{16}$; celui-ci, en s'écoulant sur l'écorce de l'arbre, se solidifie par suite d'une sorte de condensation aldolique qui donne naissance à du dipinène ou colophène $C^{20}H^{32}$. Celui-ci s'oxyde en majeure partie à l'air pour donner l'acide sylvique $C^{20}H^{30}O^{2}$. Ce dernier enfin possède une tendance notable à s'oxyder à son tour avec perte de gaz carbonique et formation de son homologue, l'acide abiétique $C^{19}H^{28}O^{2}$. La colophane est ainsi un mélange d'acides sylvique et abiétique, dans lequel l'un ou l'autre des deux acides est prédominant suivant la durée et la température de la fusion qu'elle a subie. Par là s'expliquent les différences notables que présentent les résultats obtenus par des chercheurs différents au point de vue de l'analyse ou du point du fusion.

Les données qui précèdent sont contenues pour la plupart dans l'excellent ouvrage, paru l'an dernier, de Tschirch : *Die Harze und die Harzbehälter* ([30]), dont la lecture doit être recommandée à quiconque veut se renseigner sur ces questions. Comme introduction aux travaux personnels de Tschirch, cet ouvrage contient une très instructive Histoire de la Chimie des Résines. Les recherches de Tschirch sur les composants de la colophane ne sont point encore terminées ; il les résume de la façon suivante :

On peut considérer comme démontré que la colophane américaine et la colophane française (galipot) contiennent deux acides ou groupes d'acides différents, notamment l'acide abiétique pour la première, l'acide pimarique pour la seconde. La formule de l'acide abiétique proposée par Mach est plus vraisemblable que celle de Siewert, de sorte que l'acide abiétique et l'acide pimarique ne sont pas isomères, mais homologues. L'acide pimarique cristallisé étant d'après Vesterberg (21) un mélange de trois acides optiquement différents, il est vraisemblable que l'acide abiétique n'est pas non plus un corps unique. Son dédoublement n'a pas pu être observé encore, mais on peut voir dès à présent que la colophane d'Amérique contient au moins deux acides et un résène. Pour éclaircir tout à fait la question, il est

(22) Bischoff et Nastvogel. — *Berichte*, t. XXIII, p. 1919.
(23) Mach. — *Monatshefte f. Chemie*, t. XIV, p. 186 ; 1893 — t. XV, p. 627 ; 1894.
(24) Kremel. — *Pharm. Post*, année 1886, p. 445.
(25) Von Schmidt et Erban. — *Monatshefte f. Chemie*, année 1886, p. 655.
(26) Benedikt-Ulzer. — *Analyse der Fette und Wachsarten*, p. 212.
(27) Fahrion. — *Zeitschr. f. angewande Chemie*, année 1898, p. 784.
(28) Henriques. — *Chem. Revue über die Fett-und Harz Industrie*, t. VI, p. 106.
(29) Bruhn. — *Chem. Zeitung*, année 1900, p. 1105.
(30) Leipzig, Borntraeger frères, 1900

nécessaire de ne plus faire de recherches sur des produits commerciaux de provenance incertaine, mais d'employer seulement les produits résineux provenant d'arbres bien déterminés, et de portions bien déterminées de ces arbres; car un seul et même arbre peut contenir des acides différents dans ses différentes parties. C'est ainsi que Ducommun [31] a trouvé de l'acide pimarique dans la résine du tronc du Pinus sylvestris, et de l'acide abiétique dans la résine des racines de la même plante. Rimbach [32] a extrait d'une colophane d'Amérique, non seulement de l'acide abiétique, mais encore de l'acide pimarique, et d'une colophane française, non de l'acide pimariqne, mais de l'acide abiétique. Les noms d'acides sylvique et abiétique ont été employés déjà pour désigner des substances très diverses, et le mieux est de les abandonner l'un et l'autre [33]. Enfin Tschirch déclare que les résines constituent encore un champ de recherches très considérable, et qu'il faudrait une grande somme de travail pour éclaircir toutes les obscurités que présente encore la chimie des Résines.

J'espère que les expériences qui vont être décrites apporteront quelque lumière dans cette obscurité. Bien qu'elles n'aient porté que sur la colophane d'Amérique, il ne me paraît pas impossible que leurs résultats ne puissent être appliqués à l'étude d'autres résines. Leur point de départ réside principalement dans l'analogie que j'ai constatée entre les propriétés de la colophane et celles des acides gras non saturés, dont je me suis occupé depuis longtemps déjà.

I. Matière première

Faute d'une matière première plus satisfaisante, j'ai employé une colophane américaine du commerce. Elle était de bonne qualité, de couleur jaune clair, parfaitement transparente et sensiblement exempte de cendres.

Heupel [34] a montré que des tonneaux différents de colophane provenant d'un même envoi, donnent en général des constantes différentes. J'ai constaté en outre que des échantillons pris en des points différents d'un même tonneau peuvent posséder des compositions différentes. Aussi tous les essais dont l'exposé va suivre ont-ils été faits avec un seul et même bloc de colophane. Dans chaque cas, la quantité nécessaire pour une expérience a été séparée et pulvérisée au moment même de son emploi.

II. Indice d'acide

L'indice d'acide, déterminé par titration d'une solution alcoolique additionnée de phtaléine, varie avec l'échantillon de colophane employé : selon Benedikt (26), il oscille entre 146 et 169. Il est au contraire constant pour un même échantillon de colophane. Le virage au rouge est naturellement d'autant plus précis que la colophane est plus claire. Dans le cas actuel, les essais étant faits avec 2,0 à 2,1 gr. de colophane, 30 centimètres cubes d'alcool, et une lessive alcaline aqueuse demi normale, j'ai obtenu les indices d'acide

170,3 170,0 170,2 170,6 170,3

ce qui fournit une moyenne de 170,2.

III. Indice de saponification

L'indice de saponification, obtenu en traitant la colophane par un excès de lessive alcoolique, et titrant l'excès d'alcali, n'est pas une grandeur constante, mais croît en général avec l'excès d'alcali employé, comme avec la durée de son action et sa température. Ceci explique les fortes variations que l'on trouve dans la Bibliographie, et qui, d'après Benedikt (26), s'étendent de 167 à 194.

Henriques (28) rejette complètement la saponification chaude; il opère à froid sans dissolution préalable dans l'éther de pétrole ; il traite directement la colophane par la lessive, agite pour dissoudre, et laisse reposer pendant 16 heures (une nuit). Une lessive demi-normale lui donne ainsi des résultats inférieurs de quelques unités à ceux que lui fournit la lessive normale. Lesquels sont les meilleurs? Henriques ne se prononce pas, mais il estime qu'il n'a pas encore atteint le point où les groupes carboxyles sont neutralisés et les liaisons lactoniques rompues, sans qu'il y ait cependant de décomposition.

Pour essayer de résoudre cette question, j'ai fait une série d'essais, dont les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant. J'ai employé pour chacun d'eux 2,0 à 2,1 grammes de colophane et 20 centimètres cubes de lessive.

Indice de saponification	A	B	C	D	E
	Lessive alcoolique environ N	Lessive alcoolique environ N/2	Lessive aqueuse N/2 en présence de l'air	Lessive aqueuse N/2 à l'abri de l'air	Lessive aqueuse N/2 à l'abri de l'air
Aussitôt après la dissolution	177,5	176,9	171,7	171,0	171,5
Après 16 heures	179,4	178,6	174,3	175,5	177,5 177,6 177,9
» 2 jours	192,9	192,2	194,1	177,5	178,2
» 3 »	196,4	191,9	220,2	178,3	177,5
» 7 »	192,1	219,3	243,8	178,0	178,2

(31) Ducommun. — thèse, Berne, 1885.

(32) Rimbach. — *Berichte der pharm. Ges.*, année 1896, p. 61.

(33) En fait, Tschirch et Weigel (*Arch. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 411) ont donné le nom d'acide abiétique à un acide $C^{13}H^{20}O^{2}$, qu'ils ont extrait de la Térébenthine de Strasbourg.

(Voir à cet égard la note additionnelle qui accompagne ce travail. M. V.).

(34) Heupel. — *Zeit. f. angewandte Chemie*, année 1899, p. 171.

Les essais des séries A et B ont été faits en traitant directement la colophane par la lessive, agitant jusqu'à dissolution, laissant digérer en vase clos pendant le temps voulu, ajoutant de la phtaléine et titrant l'excès d'alcali avec une liqueur chlorhydrique aqueuse demi-normale. Les résultats obtenus dans ces deux séries rendent très vraisemblable que l'indice de saponification vrai est compris entre 190 et 200, aux environs de 192 : conclusion tout à fait erronée, comme on va le voir.

Ayant trouvé, il y a quelques années ([35]) que certaines huiles de poisson ont un indice de saponification d'autant plus fort qu'on le détermine au moyen d'une lessive alcoolique plus riche en eau, j'ai fait les essais de la série C en dissolvant directement la colophane, à l'aide d'une douce chaleur, dans 20 centimètres cubes de lessive aqueuse demi-normale. Par le repos, la solution obtenue a laissé déposer une forte partie du savon de résine formé. Sans m'arrêter à ce détail, j'ai, immédiatement avant la titration, ajouté 30 centimètres cubes d'alcool, et agité jusqu'à dissolution complète. Comme on le voit par les nombres cités au tableau précédent, une action peu prolongée de la lessive donne vraisemblablement à cause de la précipitation du savon, des nombres inférieurs à ceux obtenus avec une lessive alcoolique ; une action prolongée au contraire, fait croître rapidement l'indice de saponification.

Le mode opératoire employé pour les séries D et E a été motivé par les remarques suivantes. Avec les huiles de poisson dont il a été question plus haut, une action prolongée de la lessive alcoolique donne des indices de saponification trop élevés. Comme je l'ai démontré expérimentalement, ceci provient d'une oxydation partielle des acides gras non saturés, qui fournit comme produits secondaires des acides volatils à poids moléculaire peu élevé, donnant par conséquent un fort indice de saponification. L'opinion que, pour la colophane, les indices de saponification trop forts sont dûs aussi à une oxydation partielle, est d'autant plus probable que la colophane présente indubitablement une parenté étroite avec l'essence de térébenthine, qui est très oxydable, et que d'ailleurs son indice d'iode la désigne comme une combinaison non saturée.

Les données bibliographiques relatives à l'indice d'iode fournissent des valeurs qui descendent jusqu'à 55 (26). Je présume que ces valeurs basses sont dues à une action trop peu prolongée de la liqueur d'iode ; la colophane qui a servi à mes essais, soumise pendant 24 heures à l'action de la liqueur de Hübl-Waller, donne des nombres notablement plus élevés. Malgré le soin apporté aux mesures, ces nombres varient entre 173,9 et 185,6. Il ne me paraît pas que ces différences puissent être attribuées uniquement à l'emploi d'excès différents d'iode : avec un même excès d'iode, des expériences de durée différente ont donné des résultats différents. On verra plus tard que ces différences doivent être attribuées en première ligne aux constituants de la colophane qui sont insolubles dans l'éther de pétrole.

Même en laissant de côté l'indice d'iode, on peut citer les expériences de Weger ([36]), d'où il résulte que la colophane absorbe l'oxygène de l'air. Comme elle possède l'état solide, il n'y a pas lieu de s'étonner que son oxydabilité ne soit pas plus apparente que celle de l'essence de térébenthine, qui est liquide. En fait les plus forts accroissements de poids ont été observés par Weger lorsqu'il a opéré sur de la colophane liquéfiée par dissolution dans l'huile de lin, ou dans un vernis à l'huile de lin.

Dans le cas actuel, pour réduire au minimum l'oxydation possible de la colophane, j'ai modifié le mode opératoire employé dans les expériences de la série C, en surmontant la solution du savon résineux d'une couche de 20 centimètres cubes d'éther de pétrole, qui le protège contre le contact de l'air. Comme on le voit par les nombres des séries D et E, cette modification a conduit au résultat attendu : la fixation d'alcali s'est arrêtée à une valeur maxima.

Ce maximum est rapidement atteint en solution alcoolique. Comme les indices d'acide et de saponification peuvent être déterminés dans une même opération, je crois pouvoir recommander, comme pouvant être généralement employée, la méthode ci-après décrite :

2 grammes à 2,1 gr. de colophane pulvérisée sont dissous dans un mélange de 30 centimètres cubes alcool et 20 centimètres cubes éther de pétrole. Après addition de phtaléine, on titre aussitôt jusqu'à coloration rouge au moyen d'une lessive aqueuse demi-normale. On continue ensuite à ajouter de cette lessive jusqu'à ce qu'il en ait été employé 20 centimètres cubes en tout ; on laisse reposer pendant 16 heures au moins, On titre enfin l'excès d'alcali, jusqu'à disparition de la coloration rouge, avec une solution chlorhydrique aqueuse demi-normale.

Une plus longue digestion est sans inconvénient : c'est ce qui résulte des nombres de la série E, qui ont été déterminés par cette méthode.

La moyenne de ces six nombres donne l'indice de saponification exact de la colophane qui a servi à mes essais : sa valeur est 177,9, ce qui donne pour l'indice d'éther

$$177{,}9 - 170{,}2 = 7{,}7$$

Les séries D et E montrent donc que l'oxygène atmosphérique joue un rôle dans les indices de saponification élevés des séries A, B, C. Pour voir s'il se produit là des acides volatils, comme dans le cas des huiles de poisson, j'ai mis à digérer pendant 8 jours, en vase ouvert, et à chaud, 10 grammes de colophane avec un excès de lessive aqueuse. J'ai ensuite acidulé par l'acide sulfurique, filtré et distillé la majeure partie du liquide filtré. Le produit distillé avait une odeur aromatique agréable, mais il n'était que faiblement acide : sa neutralisation n'a exigé que 0,8 cc, de lessive demi-normale. On pouvait s'attendre à ce résultat, car Henriques (28) a constaté que les constituants de la colophane qui sont insolubles dans l'éther de pétrole donnent, avec un indice de saponification trop élevé, un « indice d'acide de retour » également trop élevé, et que les produits acides de cette décomposition sont insolubles dans l'eau et non volatils.

---

(35) Fahrion. — Sur l'indice de saponification des huiles de poisson, *Chem. Revue*, année 1899 p. 25.
(36) Weger. — L'oxydabilité des huiles et des résines, *Chem. Revue*, année 1898, fascicules 11 et 12.

IV. Indices d'acide et de saponification internes

Je désigne sous ces noms la quantité d'alcali (exprimée en milligrammes de potasse KOH par gramme de colophane) nécessaire [37] pour neutraliser ou pour saponifier la portion de la colophane qui est soluble dans l'éther de pétrole. Si, comme l'indique Henriques (28), cette portion de la colophane n'a pas d'indice d'éther, l'indice d'acide interne et l'indice de saponification interne doivent être égaux.

Pour déterminer le premier de ces indices, j'ai mis à digérer pendant plusieurs jours en vase clos, en agitant fréquemment, 2,0 gr. à 2,1 gr. de colophane finement pulvérisée avec de l'éther de pétrole froid. J'ai ensuite filtré dans un entonnoir à séparation, et enfin lavé le résidu à l'éther de pétrole. Ces opérations doivent être conduites avec beaucoup de soin : toute opération dans laquelle le liquide filtré se trouble donne de mauvais résultats et doit être rejetée. La solution dans l'éther de pétrole a été additionnée de 30 centimètres cubes d'alcool et de phtaléine, puis neutralisée, en agitant, par une lessive aqueuse demi-normale. J'ai ainsi trouvé pour l'indice d'acide interne :

162,7, 162,6, 162,9, Moyenne : 162,7.

Pour déterminer l'indice de saponification interne, j'ai, comme il a été dit plus haut, ajouté à cette solution neutre de nouvelle lessive, jusqu'à ce que le volume total de lessive employée atteigne 20 centimètres cubes ; et, après 16 heures de digestion, j'ai mesuré l'excès d'alcali avec une liqueur chlorhydrique aqueuse demi-normale. J'ai trouvé ainsi :

164,7, 164,0, 164,1, Moyenne : 164,3.

L'indice d'éther interne, au lieu d'être nul, est donc égal à 1,6.

Sa valeur est encore plus élevée si l'on applique exactement, pour la mesure de l'indice de saponification interne, la méthode que j'ai indiquée autrefois (37) : la solution neutre de savon de résine, telle qu'elle résulte de la mesure de l'indice de saponification par la méthode générale indiquée plus haut (Voir Chap. III) est placée, avec la couche d'éther de pétrole qui la surmonte, dans un entonnoir à séparation ; on l'étend d'eau, on l'acidule par l'acide chlorhydrique, on agite avec précaution et on laisse reposer une nuit. Après avoir séparé la liqueur aqueuse acide, on verse très exactement la solution (dans l'éther de pétrole) dans un second entonnoir à séparation, on ajoute 30 centimètres cubes d'alcool et de la phtaléine, et l'on neutralise avec une lessive aqueuse demi-normale. J'ai trouvé ainsi pour l'indice de saponification interne :

165,4, 165,1, 164,9, Moyenne : 165,1

ce qui donne pour l'indice d'éther interne :

$$165{,}1 - 162{,}7 = 2{,}4.$$

Les deux valeurs ainsi trouvées pour l'indice d'éther interne, 1,6 et 2,4, sont trop fortes pour pouvoir être attribuées à des erreurs d'expérience ; on doit en conclure que la partie de la colophane soluble dans l'éther de pétrole, sans avoir d'indice d'éther proprement dit, contient une petite quantité d'une matière neutre, mais saponifiable. Henriques (28) a déjà obtenu 1 à 1 1/2 % d'une telle substance, lorsque, dans sa recherche des lactones, il a traité par un excès d'alcali la matière insaponifiée obtenue après neutralisation simple de la colophane.

La matière en question ne peut être une lactone, car alors elle redeviendrait neutre en liqueur acide. Or il n'en est rien, comme le montre la deuxième des méthodes employées plus haut pour la mesure de l'indice de saponification interne. Ce que l'on détermine par cette méthode, ce n'est pas, à proprement parler, un indice de saponification, mais plutôt, pour parler comme Henriques, un « indice d'acide interne de retour ». Celui-ci ayant été trouvé plus élevé que l'indice de saponification interne trouvé par la première méthode, il en résulte que l'indice d'éther observé plus haut ne peut être attribué qu'à un anhydride d'acide, qui serait hydraté par l'action prolongée d'un excès d'alcali. Sa quantité doit être très faible : si l'on admet comme exacte la valeur maxima 2,4 trouvée pour l'indice d'éther interne, et qu'on la retranche de l'indice d'éther total 7,7, on voit que la majeure partie (5,3) de cet indice d'éther doit être attribuée aux constituants de la colophane insolubles dans l'éther de pétrole.

V. Partie de la colophane insoluble dans l'éther de pétrole

Celle-ci se présente comme un acide qui, traité par un excès de lessive, fixe plus d'alcali qu'il n'en faut pour saturer ses groupes carboxyle [38]. Lorsque Henriques (28) pense que ce caractère appartient seulement aux acides lactoniques, il me paraît oublier les acides-phénols aromatiques, comme par exemple l'acide salicylique, qui contiennent, en dehors du groupe carboxyle, un ou plusieurs groupes hydroxyles, et par suite sont capables de fournir non seulement des sels neutres, mais encore des sels basiques.

Tandis que les acides résiniques proprement dits, par exemple l'acide abiétique ou l'acide pimarique, contiennent seulement deux atomes d'oxygène dans leur molécule, les acides lactoniques et les acides-phénols aromatiques en contiennent au moins trois. Cette circonstance conduit déjà à penser que leur formation peut être le résultat d'une oxydation ; et si l'on se souvient que les acides non saturés des huiles siccatives et des huiles de poisson, comme je l'ai montré il y a quelques années [39], donnent par autoxydation des produits caractérisés par leur insolubilité dans l'éther de pétrole, on est conduit à

---

(37) Voir ma méthode d'analyse des huiles oxydées, *Zeit. f. angewandte Chemie*, 1898, p. 781.
(38) Tschirch considère comme douteux que les acides résiniques contiennent un groupe carboxyle : je ne crois pas qu'il y ait lieu d'en douter en ce qui concerne l'acide de la colophane.
(39) Voir Fahrion. — *Zeit. f. angewandte Chemie*, année 1891, p. 175 et 540 ; *Chem. Zeitung*, année 1893, p. 521, 1848.

supposer que la partie de la colophane soluble dans l'éther de pétrole est constituée par des acides résiniques proprement dits, et que la partie insoluble est constituée par des produits d'oxydation de ces acides, produits que l'on peut appeler « acides résiniques oxydés » (40), et dont la quantité va en croissant quand l'oxydation se prolonge. On va voir comment cette hypothèse se trouve confirmée par l'expérience.

Tout d'abord, j'ai déterminé, dans la colophane qui a servi à mes essais, la quantité de matière insoluble dans l'éther de pétrole (R.), en prenant le résidu fourni par la mesure de l'indice d'acide interne (Voir Chap. IV), et en le dissolvant dans l'alcool chaud. La solution alcoolique fut évaporée à sec au bain marie dans une capsule de platine ; le résidu fut désséché à 110°-115° jusqu'à ce que son poids fût devenu constant, puis pesé, enfin incinéré et pesé de nouveau. Une dessiccation à la température du bain-marie ne peut suffire dans ce cas, car les constituants de la colophane, au-dessous de leur point de fusion, retiennent très énergiquement leurs dissolvants (41). J'ai trouvé ainsi pour R les valeurs

2,9 %, 3,0 %, 3,1 %, Moyenne : 3,0 %.

Si R. doit être déterminé dans une solution de savon résineux, il faut se souvenir, qu'il n'est pas insoluble dans les acides dilués, et se rapproche encore par là des « acides gras oxydés » (42). Dans la détermination de l'indice de saponification interne par la deuxième méthode, par exemple, une partie seulement de R. se sépare sous forme de flocons jaunes ; le reste peut être extrait par l'éther de la liqueur acide aqueuse-alcoolique. Pour l'obtenir, on rend la liqueur alcaline, on l'évapore à sec, on reprend le résidu par le moins possible d'eau chaude, et la solution, placée dans un petit entonnoir à séparation et refroidie, est acidulée et agitée de nouveau avec de l'éther. Le résultat de ces opérations, probablement par suite d'une légère oxydation, donne un nombre un peu plus haut que celui obtenu par mesure directe. J'ai trouvé ainsi :

3,2 %, 3,5 %, 3,3 % ; moyenne : 3,3 % R.

Cette circonstance, que R. n'est pas insoluble dans l'eau acidulée, est sans doute la cause qui a fait trouver à Henriques (28) un « indice d'acide de retour » plus faible que l'indice d'acide primitif.

J'ai enfin recherché si les indices de saponification trop élevés obtenus dans les expériences de la série C (220,2, 243,8 ; voir le tableau du chap. III), correspondent à un accroissement notable de R. Mais je n'ai trouvé dans les solutions de savon correspondantes que 4,1 et 5,6 % de R. Il y a bien accroissement, mais il est très au-dessous de l'accroissement prévu.

VI. Autoxydation de la colophane.

L'accroissement de R. qui résulte de l'autoxydation de la colophane est mis en évidence par les essais suivants, dont chacun a porté sur 2,0 gr. à 2,1 gr. de colophane. La teneur en R. a été calculée par rapport à la quantité de colophane mise en expérience, sauf dans les essais 1*b* et 5*b*, dans lesquels le calcul a été fait par rapport à la colophane existant à la fin de l'expérience, ou à celle obtenue par la décomposition du sel de baryum.

N°		R. %	Accroissement de R. %
—	Colophane initiale	3,0	—
1 *a*	La colophane finement pulvérisée est abandonnée à l'air, à la température ordinaire, dans un grand verre de montre, dans lequel elle est remuée tous les jours pendant 14 jours	6,7	3,7
1 *b*	Même opération, prolongée pendant plusieurs mois	14,0	11,0
2	On fait passer, pendant plusieurs heures, un lent courant d'air dans une solution alcaline-aqueuse chaude de colophane	7,2	4,2
3	Une solution alcaline-aqueuse de colophane est chauffée au bain-marie pendant 6 heures, l'eau évaporée étant remplacée à mesure ; puis l'on évapore à sec, et on redissout le résidu dans l'eau	10,0	7,0
4	La colophane est dissoute dans un excès de lessive de soude alcoolique, et l'on évapore à sec cette solution, au bain-marie, en agitant. Le résidu est repris par l'alcool et évaporé de nouveau à sec. Finalement on le redissout dans l'eau	10,6	7,6
5 *a*	Une solution ammoniacale de colophane est précipitée à chaud par du chlorure de baryum ; après un jour de repos, le tout est décomposé par l'acide chlorhydrique	5,3	2,3
5 *b*	Le sel de baryum, desséché et présentant l'aspect d'une poudre blanche amorphe, est abandonné à l'air pendant plusieurs semaines	14,1	11,1
6	La colophane est portée à 120° pendant 6 heures, dans une capsule de porcelaine chauffée à l'étuve	14,3	11,3

Relativement à ces expériences, il y a lieu de faire les remarques suivantes :

Exp. 1. — Il est évident que la colophane pulvérisée doit être plus sensible à l'action de l'air que la colophane en gros morceaux à surface lisse. Aussi, lorsqu'un même tonneau contient des gros blocs et

(40) J'avais autrefois désigné les produits d'autoxydation insolubles dans l'éther de pétrole par le terme simple d' « acides oxydés ». Lewkowitch (*Chem. Revue*, année 1898, p. 212), a mis en avant le terme plus précis d' « acides gras oxydés ». Il serait probablement plus juste (voir plus loin) de les appeler « Superoxydes ».

(41) Ce point a été déjà mis en lumière par Weger (36).

(42) Voir *Chem. Revue*, année 1889, p. 27, note .

de la poudre de colophane, doit-on trouver plus de R. dans la poudre que dans les blocs. C'est ainsi que j'ai trouvé, dans un échantillon en poudre provenant du même tonneau que le bloc qui a servi à mes expériences, 7,2 % de R. au lieu de 3,0. — Il n'a pas été possible de constater d'accroissement de poids dans l'expérience 1*a*, cet accroissement ayant été vraisemblablement compensé par la perte de substances volatiles.

Exp. 5. — La grande oxydabilité du sel de baryum explique les différences obtenues, dans l'analyse des sels non cristallisables des acides de la colophane, par divers auteur ou même par un même auteur : il n'est donc pas nécessaire de mettre en cause, comme le fait Mach (23), « la très faible acidité de l'acide abiétique » et « l'influence dissociante du dissolvant, eau et alcool ».

Exp. 6. — La modification que subit la colophane sous l'action de la chaleur permet de comprendre pourquoi divers échantillons de colophane donnent des teneurs très différentes en R. Dans cette expérience également, il n'a pas été constaté d'accroissement de poids, mais au contraire une perte de 1,8 %.

L'extraordinaire oxydabilité de l'acide de la colophane est mise encore en évidence par ce fait, que sa solution dans l'éther de pétrole fournit des flocons « d'acides résiniques oxydés » lorsqu'on l'agite simplement avec de l'eau. Il se fait aussi une quantité notable de R. quand cette solution est abandonnée à l'évaporation spontanée, et mieux encore quand on chauffe le résidu de cette évaporation.

Si Schick [43] a trouvé que cette solution se trouble par l'addition de nouvel éther de pétrole, ceci s'explique très vraisemblablement par l'action de l'air que cet éther de pétrole apporte avec lui dans la solution ; si Heuriques (28) se plaint de n'avoir pu séparer complètement les deux composants de la colophane, ceci ne tient pas à ce qu'une certaine portion de R. se trouve entraînée en dissolution dans l'éther de pétrole par la partie soluble, mais bien à ce que des « acides résiniques oxydés », insolubles dans l'éther de pétrole, se forment de nouveau pendant l'opération. Au contraire, l'hypothèse de Bruhn (29), d'après laquelle les divergences obtenues dans l'étude de la colophane s'expliquent par des phénomènes d'oxydation, est exacte, seulement cette oxydation se produit autrement qu'il ne le présume.

VII. Composant insaponifiable de la colophane.

L'indice d'acide interne de la colophane (voir Chap. IV) ne permet pas de calculer directement le poids moléculaire de l'acide résinique non oxydé, parce que la colophane contient aussi un composant insaponifiable [44]. Pour en déterminer la quantité, on emploiera les solutions neutres, aqueuses-alcooliques, de savon résineux, qui résultent de la mesure de l'indice d'acide et de l'indice de saponification [45]. Dans le premier cas, si la colophane a été seulement neutralisée, l'agitation de la solution de savon avec de l'éther de pétrole fournira en même temps l'anhydride.

Dans la détermination de la matière insaponifiable, une difficulté se présente : le résidu de l'évaporation des extraits éthérés est déjà partiellement volatil au dessous de 100° et même à plus haute température ; même après plusieurs heures de dessiccation, on ne peut obtenir un poids constant. J'ai obtenu au contraire des nombres bien concordants en rassemblant les extraits éthérés, préalablement lavés à l'alcool aqueux, dans une capsule de porcelaine tarée, et en les abandonnant à l'évaporation spontanée jusqu'à poids constant.

J'ai obtenu ainsi : dans la colophane neutralisée,

4,2 %	4,4 %	4,3 %	moyenne : 4,3 %

et dans la colophane saponifiée

3,9 %	3,9 %	4,0 %	moyenne : 3,9 %

La différence entre ces deux nombres moyens indique que la colophane employée contient 0,4 % d'anhydrique d'acide ; mais ce nombre ne saurait être adopté tel quel, non plus que ceux relatifs à la teneur en matière insaponifiable. Pour ces derniers, en effet, d'une part, on peut craindre qu'ils ne soient trop élevés à cause de l'éther de pétrole retenu (voir plus haut) ; d'autre part, ils peuvent être trop bas, une partie de la matière insaponifiable se volatilisant avec l'éther de pétrole pendant l'évaporation spontanée de ce dernier : hypothèse que rendent vraisemblable les deux expériences ci-après, entreprises en vue de déterminer directement la teneur en acides résiniques non oxydés. Ces expériences montrent en même temps que, sous l'action de la chaleur, la colophane fournit non seulement des acides résiniques oxydés, mais encore aussi de nouvelles quantités de matière insaponifiable.

Exp. 1. — La solution aqueuse-alcoolique neutre de savon de résine, obtenue à partir de la colophane *neutralisée* après élimination de la matière insaponifiable, fut acidulée et agitée de nouveau avec de l'éther de pétrole ; la solution restante fut rendue alcaline, amenée par évaporation à un faible volume, acidulée et agitée de nouveau avec de l'éther de pétrole. Les extraits éthérés furent rassemblés dans une capsule de platine et évaporés à sec : le résidu fut séché à 110°-115°. Il était complètement liquide à cette température, et atteignait un poids constant au bout de quelques heures. Il représentait 95,5 % de la colophane employée, et donnait à l'analyse (pour 100 parties de colophane primitive) :

Acides résiniques oxydés	19,0 %
Matière insaponifiable	1,7 %
Indice de saponification interne.	133,6

Comme la colophane primitive contenait seulement 3,0 % d'acides résiniques oxydés, on voit qu'il s'en est formé encore 16 % par l'effet du chauffage. Comme on le verra plus tard, ceci correspond à la

(43) Schick. — *Zeit. f. angewandte Chemie*, année 1899, p. 27.

(44) J'appelle matière insaponifiable, l'ensemble des constituants de la colophane qui ne sont pas acides, mais sont solubles dans l'éther de pétrole ; voir *Zeit. f. angewandte Chemie*, année 1898, p. 384.

(45) Voir Fahrion.— Contribution à l'étude analytique des graisses, *Zeit. f. angewandte Chemie*, année 1898, p. 267.

fixation d'au moins 1,5 % d'oxygène (46). La teneur totale de la colophane en composants saponifiables se réduit alors de 95,5 % à 94,0 %, et la teneur en matière insaponifiable, compris l'anhydride d'acide, doit être portée à 6,0 %. Dans ce calcul, on néglige la nouvelle formation de 1,7 % de matière insaponifiable, ou plutôt la petite variation de poids qui peut en résulter.

Exp. 2. — La solution neutre de savon résineux, obtenue à partir de la colophane *saponifiée*, après élimination de la matière insaponifiable, fut étendue d'eau, acidulée par de l'acide chlorhydrique, et agitée avec de l'éther de pétrole. En tenant compte de la portion contenue dans la solution acide, on trouva ainsi 3,2 % d'acides résiniques oxydés. Le résidu de l'évaporation de l'extrait éthéré, après dessiccation à 110°-115°, représentait 92,7 % de la colophane, et donnait à l'analyse :

Acides résiniques oxydés	10,7 %
Matière insaponifiable	0,9 %
Indice de saponification interne	144,7

Aux 10,7 % d'acides résiniques oxydés correspond une augmentation de poids d'au moins 1,0 %, de sorte que la teneur de la colophane en acides résiniques non oxydés, en y comprenant ceux résultant de la saponification de l'anhydride, s'abaisse à 91,7 % ; la teneur en matière insaponifiable est alors de 100 — 91,7 — 3,2 = 5,1 %.

La teneur de la colophane en anhydride est alors

$$6,0 — 5,1 = 0,9\ \%,$$

nombre qui paraît plus exact que celui trouvé plus haut (0,4 %).

Un long séjour à l'air fait croître le poids des composants insaponifiables de la colophane. Leur indice d'iode montre aussi que ce sont des combinaisons non saturées : on a trouvé les valeurs 124,2 et 100,3, suivant que l'on opère sur la matière insaponifiable extraite de la colophane neutralisée ou de la colophane saponifiée.

Bruhn (29) pense que la partie insaponifiable de la colophane consiste en colophène $C^{20}H^{32}$. Dans ce cas, l'anhydride qu'elle contient pourrait être l'anhydride isosylvique, qui, comme on l'a vu dans l'introduction (22) résulte, avec le colophène, de la distillation de la colophane dans le vide. Comme l'élimination de l'essence de térébenthine se fait habituellement sous la pression ordinaire, il est vraisemblable qu'elle donne naissance à de petites quantités des produits de la distillation sèche de la colophane, c'est à-dire l'essence de résine et l'huile de résine. Or, on sait que ces produits sont des mélanges très complexes d'hydrocarbures, d'acides et de corps neutres oxygénés. Il se pourrait qu'il y eût une certaine parenté entre le composant insaponifiable de la colophane et l'huile de résine, car la partie insaponifiable de cette dernière se comporte, à chaud, comme lui : elle est déjà partiellement volatile au-dessous de 100°, et, même au-dessus de 100°, ne peut être amenée à un poids constant, comme je l'ai constaté il y a quelques années (47).

Enfin la facilité avec laquelle se forment, dès 110°-115°, de nouvelles quantités de matière insaponifiable, montre que c'est simplement un produit secondaire de l'autoxydation de la colophane. L'hypothèse, d'après laquelle l'huile de résine contiendrait le même produit, demanderait à être démontrée par des recherches nouvelles.

Quoi qu'il en soit, les composants insaponifiables de la colophane, ne fût-ce que par suite de leur volatilité partielle, constituent une cause d'erreur pour la détermination quantitative de la résine dans les corps gras et les savons Si l'on applique, par exemple, la méthode de Twichell (48), toute la partie insaponifiable reste mélangée aux éthers des acides gras, et le résultat, au moins dans des déterminations gravimétriques, peut être trop faible, comme on l'a déjà constaté de divers côtés. Il est vrai que cette cause d'erreur se trouve partiellement compensée par l'accroissement de poids qui résulte de la fixation d'oxygène et aussi, dans certains cas, de l'éther incomplètement éliminé, car la dessiccation n'est faite qu'à 100°.

VIII. Composition de l'acide sylvique

La colophane qui a servi à mes recherches ne contient qu'un seul acide résinique : en effet, Mach (23) a obtenu, sous forme d'acide cristallisé brut, jusqu'à 96 % de la colophane employée, et les diverses fractions de cet acide avaient le même point de fusion et la même composition.

Cet acide ne peut il pas néanmoins se dédoubler en isomères différents ? la question reste actuellement indécise.

La dénomination qui convient le mieux pour cet acide, parce qu'elle est la plus ancienne (2), est certainement celle d'acide abiétique. Mais, comme Tschirch et Weigel (33) ont employé ce même nom dans un cas différent, je désignerai désormais cet acide, comme l'on fait déjà Unverdorben (3) et Siewert (10), par le nom d'*acide sylvique*.

Son poids moléculaire peut être calculé à partir de l'indice d'acide interne (162,7) de la colophane qui a servi à mes essais, et qui contient 91,0 % d'acide sylvique (voir plus haut) : on trouve ainsi 314,6. L'indice de saponification interne 164,3, correspondant à 91,9 % d'acide, donne 313,2 ; enfin les indices de saponification internes 133,6 et 144,7, pour des teneurs de 74,8 et 81,1 % (voir les deux expériences du chapitre VII), donnent 313,5 et 313,9.

Comme on le voit, ces quatre nombres concordent bien entre eux, assez mal avec la formule $C^{20}H^{30}O^2$ (Poids moléculaire 302), et pas du tout avec la formule $C^{19}H^{28}O^2$ (Poids moléculaire 288).

---

(46) C'est-à-dire 9,6 % des acides résiniques oxydés. Cette fixation d'oxygène ne paraît pas susceptible d'une évaluation précise.

(47) Fahrion. — *Zeit. f. angewandte Chemie*, année 1898, p. 271.

(48) Voir Benedikt Ulzer, p. 223. Cette méthode repose sur ce que les acides résiniques, contrairement aux acides gras, ne sont pas éthérifiés par l'action du gaz chlorhydrique sur leur solution alcoolique.

Etant donné l'origine commune de l'acide sylvique et de l'essence de térébenthine, la formule $C^{20}H^{30}O^2$ est *à priori* la plus vraisemblable, car elle permet de considérer l'acide sylvique comme un produit d'oxydation du pinène, conformément à une hypothèse déjà fort ancienne

Rose (7) supposa le premier que l'essence de térébenthine se transforme en acide résinique par simple fixation d'oxygène. Il doubla la formule des terpènes établie par Dumas et écrivit une équation, qui, traduite en style moderne, devient

$$C^{20}H^{32} + O^2 = C^{20}H^{30}O^2.$$

Liebig ([49]) fit remarquer que « les résines, bien que se formant par oxydation des essences, ne sont pas simplement des oxydes de ces essences. Elles prennent naissance quand une certaine quantité d'hydrogène est remplacée, dans l'essence, par de l'oxygène ». Cette conception s'accorde avec l'équation par laquelle Hlasiwetz ([50]) représente la formation des résines terpéniques, soit :

$$2\,C^{10}H^{16} + 3O = C^{20}H^{30}O^2 + H^2O.$$

Si la formule $C^{20}H^{30}O^2$ est maintenant généralement abandonnée, la raison doit en être attribuée principalement au travail de Mach (23), qui rejeta cette formule et la remplaça par $C^{19}H^{28}O^2$. Ce travail, fait avec beaucoup de soin, n'a pu passer inaperçu. Etant donné que, à l'époque où il a été fait, l'oxydabilité notable de l'acide contenu dans la colophane était encore fort mal connue, on est en droit de se demander si Mach a bien eu entre les mains un produit réellement pur, ou bien si ce produit n'était pas déjà partiellement oxydé.

Comme d'autre part il n'est pas douteux que Mach a considéré comme identiques l'acide sylvique de Siewert (10) et son propre acide abiétique, on peut se poser encore la question suivante : Mach a-t-il eu des raisons bien concluantes pour déclarer inexacte la formule $C^{20}H^{30}O^2$, établie par Siewert à la suite de sérieuses recherches ?

Si, pour répondre à ces questions, on étudie attentivement le travail de Mach, on sera immédiatement frappé de l'existence de deux points faibles dans sa démonstration.

1° Pour le poids moléculaire de son acide abiétique, Mach trouve, par voie ébullioscopique et comme moyenne de 19 déterminations, le nombre 301. Ce nombre ne concorde pas avec la formule $C^{19}H^{28}O^2 = 288$, mais il concorde au contraire très bien avec la formule :

$$C^{20}H^{30}O^2 = 302$$ ([51])

2° Bien que la colophane elle-même, c'est-à-dire l'acide impur, donne, comme on l'a vu au début de ce travail, un indice d'acide très précis, Mach déclare que son acide abiétique cristallisé et pur donne par titration en solution alcoolique, des valeurs qui varient fortement avec l'indicateur employé, et concordent très mal avec le poids moléculaire 288.

C'est donc uniquement sur les résultats de ses combustions que Mach a basé sa formule. A la vérité, ces combustions paraissent avoir été faites avec le plus grand soin. Néanmoins, le nombre trouvé pour le carbone ne concorde pas bien avec la formule $C^{19}H^{28}O^2$. Mais si l'on suppose que la substance employée par Mach dans ses combustions était légèrement oxydée, si l'on en déduit par le calcul une certaine quantité d'oxygène et que l'on rapporte le résultat à 100 parties de substance pure, les nombres de Mach deviennent tout à fait d'accord avec la formule $C^{20}H^{30}O^2$. C'est ce que montre le tableau suivant, dans lequel on verra en outre que les résultats des combustions de Siewert, au moins en ce qui concerne l'acide libre, concordent mieux aussi avec la formule $C^{19}H^{28}O^2$ qu'avec la formule $C^{20}H^{30}O^2$, et par suite que son produit devait être également un peu oxydé.

	C $^0/_0$	H $^0/_0$
Calculé pour $C^{19}H^{28}O^2$.	79,17	9,72
» $C^{20}H^{30}O^2$.	79,47	9,93
Trouvé par Siewert (moyenne de 4 combustions) . . .	79,14	9,75
» Mach » 11 » . . .	78,87	9,84
» Mach, après déduction de 0,8 $^0/_0$ d'oxygène	79,50	9,93

Le même fait se renouvelle avec le sel acide de potassium de l'acide sylvique, sel cristallisé, qui a été analysé par Siewert et par Mach :

		C $^0/_0$	H $^0/_0$	K $^0/_0$
Calculé pour $C^{19}H^{27}KO^2$. $3\,C^{19}H^{28}O^2$. . . .		76,55	9,33	3,28
» $C^{20}H^{29}KO^2$, $3\,C^{20}H^{30}O^2$. . . .		77,03	9,55	3,12
Trouvé par Siewert		76,83	9,55	3,12
		77,08	9,62	3,27
» Mach	I.	76,44	9,47	3,04
	II.	76,33	9,43	2,90
I. Après déduction de 0,8 $^0/_0$ d'oxygène . .		77,06	9,55	3,06
II. » 1,0 $^0/_0$ » . .		77,10	9,53	2,93

Après que j'ai montré combien l'acide sylvique et ses sels absorbent facilement l'oxygène (Mach s'en doutait déjà en ce qui concerne le sel neutre de potassium), les deux tableaux qui précèdent conduisent naturellement à cette conclusion que ceux-là seuls ont eu raison, qui ont affirmé l'identité de l'acide abiétique (de Maly) avec l'acide sylvique et adopté la formule $C^{20}H^{30}O^2$.

En outre, j'ai préparé de l'acide sylvique cristallisé d'après les données de Mach. La colophane fut

(49) Liebig. — *Handbuch der Chemie*, Heidelberg, 1843, p. 1069.

(50) Hlasiwetz. — *Lieb. Ann.*, t. CXLIII, p. 290.

(51) Il est vrai que Mach s'appuie sur une observation de Beckmann, (*Zeit. f. physik. Ch.*, t. II, p. 735), d'après lequel les mesures ébullioscopiques faites en solution concentrée donnent pour le poids moléculaire des nombres trop élevés.

grossièrement pulvérisée, mise à digérer pendant trois jours avec de l'alcool à 70° centésimaux, et le résidu, après compression, fut recristallisé dans de l'alcool à 90°. Il m'a suffi de 3 recristallisations (Mach en a employé jusqu'à 30) pour obtenir, avec un rendement assez faible il est vrai, de petits cristaux bien blancs, qui ont été desséchés sur du papier à filtres et abandonnés pendant quelques jours à l'air, ce qui n'a pas modifié leur aspect.

Diverses raisons s'opposent à ce qu'on puisse observer, pour l'acide sylvique cristallisé, un point de fusion bien nettement défini. D'abord, la fusion de cet acide n'est pas instantanée, mais progressive, et les cristaux commencent à suinter bien avant la fusion. De plus, le mode de chauffage et surtout sa durée exercent sur le point de fusion une influence sensible. Comme enfin tous les observateurs sans exception ont eu entre les mains un acide qui n'était pas absolument pur, il n'est pas étonnant que les données qui vont être citées soient très différentes. Elles confirment d'ailleurs mon impression, que l'acide sylvique ne doit pas être un corps unique, mais bien, comme l'acide pimarique, un mélange de divers isomères de structure.

L'acide sylvique cristallisé fond d'après Siewert à 150°, d'après Maly à 165°, d'après Flückiger à 135°, d'après Emmerling à 139°, d'après Haller à 161-162°, d'après Mach à 153-154°. Ce dernier auteur a indiqué toute une série de précautions à prendre pour obtenir un point de fusion bien concordant : flamme toujours égale, toujours équidistante du bain, etc. Malgré cela ses cristaux commencent à devenir mous à 148°, tandis que, rapidement chauffés, ils ne fondent qu'à 159-164°. La différence maxima atteint ainsi 16°.

Comme mes produits se sont trouvés aussi partiellement oxydés, je n'ai pas cru devoir attribuer une valeur exagérée à mes déterminations de points de fusion. En chauffant d'une façon aussi lente le tube capillaire dans le bain d'acide sulfurique, j'ai obtenu 140° pour la température à laquelle les cristaux deviennent mous, et environ 150° pour la température de fusion complète.

Contrairement aux données de Mach, mon acide sylvique cristallisé se laisse titrer nettement en solution alcoolique par la lessive aqueuse N/2. Deux échantillons préparés à des moments différents ont donné comme indice d'acide 181,6 et 182,6, ce qui correspond aux poids moléculaires 308,4 et 306,7. Les mauvais résultats obtenus par Mach s'expliquent vraisemblablement par ce fait, qu'il employait une lessive N/10 et introduisait ainsi trop d'eau dans sa solution alcoolique. La colophane qui a servi à mes essais donne du reste, avec une lessive N/10, l'indice d'acide normal (trouvé 170,0), à la condition que l'on opère dans ce cas avec un excès d'alcool (environ 50 centimètres cubes par gramme de colophane), de manière à éviter la production de dépôts solides. L'emploi du tournesol donne des résultats encore plus mauvais. L'acide sylvique se comporte encore à ce point de vue comme les acides gras, c'est-à-dire que les solutions neutres et même faiblement acides de savons de résine bleuissent le tournesol.

L'étude détaillée des deux échantillons d'acide sylvique cristallisé signalés plus haut a montré qu'ils contiennent, avec un peu d'acide résinique oxydé, un peu aussi de matière insaponifiable. On a obtenu en effet :

Indice d'acide.	181,6	182,6
Indice de saponification interne	180,0	181,9
Acides résiniques oxydés, pour cent.	2,5	1,4
Matière insaponifiable, pour cent.	0,8	0,7
Poids moléculaire de l'acide sylvique pur.	301,4	301,6

Sans doute, les acides résiniques oxydés, qui ne sont pas cristallisables, restent dans l'eau mère pendant la recristallisation ; mais ils se reforment ensuite aux dépens des cristaux d'acide sylvique, pendant leur dessiccation, avec de petites quantités de substance insaponifiable. Maly (52) a, du reste, remarqué depuis plus de 30 ans que l'acide abiétique ou sylvique cristallisé augmente de poids par exposition à l'air.

Je n'ai pas encore essayé d'empêcher cette oxydation en desséchant les cristaux dans une atmosphère d'hydrogène ou de gaz carbonique. Néanmoins les faits qui précèdent peuvent suffire à montrer que, contrairement à l'opinion de Tschirch, les noms d'acide sylvique et abiétique n'ont pas été employés pour désigner des substances très différentes, mais que l'acide abiétique de Baup, Maly et Mach, comme l'acide sylvique de Unverdorben, Trommsdorff, Rose et Siewert constituent un seul et même acide correspondant à la formule $C^{20}H^{30}O^{2}$.

IX. Constitution de l'acide sylvique

Bien que l'on ne soit pas encore parvenu à transformer l'un dans l'autre l'acide sylvique et le pinène (53), il n'est pas douteux qu'il y ait entre ces deux corps une étroite parenté. Comme le pinène, chauffé avec l'iode, donne du cymol (54), on peut supposer que l'acide sylvique contient aussi deux noyaux benzéniques partiellement hydrogénés, deux groupes méthyles, et deux chaînes latérales en C^{3} (55) occupant la position para par rapport à ces derniers ; avec cette particularité que, dans une des quatre chaînes latérales, un groupe méthyle est remplacé par un groupe carboxyle. En ce qui concerne la position de ce dernier, une donnée certaine est fournie par ce fait que, lorsqu'on fait passer du gaz

(52) Maly. — *Lieb. Ann.*, t. CLXI, p. 115.

(53) Par oxydation par l'acide azotique, l'un et l'autre donnent de l'acide térébique. En réduisant par l'acide iodhydrique et le phosphore les acides résiniques des conifères, Haller (*Berichte*, t. XVIII, p. 2165) a obtenu un carbure $C^{10}H^{16}$. D'après Vesterberg (*Berichte*, t. XIX, p. 2167), ce carbure est un mélange de colophène $C^{20}H^{32}$ et de dihydrure de colophène $C^{20}H^{34}$ qui se forment successivement par la réduction de l'acide pimarique.

(54) Kelbe (*Lieb. Ann.*, t. CCX, p. 1) a trouvé du métaisocymol dans l'essence de résine.

(55) Maly, en fondant son acide abiétique cristallisé avec de la potasse, a obtenu de l'acide propionique.

chlorhydrique dans sa solution alcoolique, l'acide sylvique n'est pas transformé en sylvate d'éthyle, comme on pourrait s'y attendre. Comme, d'après Menschutkin, la vitesse d'éthérification va en décroissant suivant que le groupe carboxyle est fixé à un atome de carbone primaire, secondaire ou tertiaire, l'acide sylvique paraît correspondre au dernier de ces trois cas.

Pour l'indice d'iode de l'acide sylvique cristallisé, j'ai trouvé (avec quelques valeurs plus élevées, il est vrai), 171,2 et 172,2. Je crois pouvoir en conclure, que l'acide sylvique contient deux doubles liaisons, car l'indice d'iode théorique calculé dans ce cas est 167,9.

Les faits qui précèdent rendent vraisemblable la formule suivante, admise par Bischoff et Nastvogel

```
               COOH                      CH³
                |                         |
                C                         C
             /     \                   /     \
   HC   —  ||        — CH — HC   —   ||        — CH
   H²C  —  |         — CH — HC   —   |         — CH²
             \     /                   \     /
               CH                        CH
                |                         |
               C³H⁷                      C³H⁷
```

Naturellement, de nouvelles recherches sont encore nécessaires pour établir complètement l'exactitude de cette formule. Mais, en tout cas, elle explique les analogies que présente l'acide sylvique avec les acides gras non saturés, car, d'après Baeyer ([56]), les acides partiellement hydrogénés de la série aromatique se comportent comme les acides gras non saturés de la série grasse. Comme les premiers de ces acides, d'après Baeyer, sont fréquemment le siège de transpositions moléculaires, la formule précédente n'est pas en désaccord avec les résultats de Schreder (15), Ciamician (16) et Bruylants (17).

X. Acide sylvique amorphe

A l'état sous lequel il se trouve dans la colophane, l'acide sylvique a complètement perdu la faculté de cristalliser. Même après élimination des acides résiniques oxydés et des composants insaponifiables, sa solution dans l'éther ou dans l'éther de pétrole ne donne pas trace de cristaux. De plus, l'acide sylvique de la colophane se distingue de l'acide sylvique cristallisé par un point de fusion plus bas. Benedikt (26) indique 135° comme limite inférieure pour le point de fusion de la colophane. L'échantillon qui a servi à mes expériences fondait dans un tube capillaire ouvert, immergé dans une solution de sel marin, dès 99°-100° ; et un point de fusion à peu près identique était fourni par sa fraction soluble dans l'éther de pétrole, débarrassée de matière insaponifiable, bien que cette fraction, on doit s'en souvenir, subisse déjà une transformation chimique par le fait du chauffage à sec qui résulte de la mesure du point de fusion.

Enfin l'acide sylvique de la colophane doit y être accompagné d'un ou plusieurs acides solubles dans l'éther de pétrole et à poids moléculaire élevé, car il fournit (voir chap. VIII) comme poids moléculaire la valeur moyenne 313,8 au lieu de 302. La proportion de ces acides accompagnant l'acide sylvique ne doit pas être bien forte, et il n'y a pas lieu de penser qu'ils puissent suffire à empêcher la cristallisation de l'acide sylvique et à abaisser son point de fusion de 50° environ.

Si l'on veut déduire, des deux procédés qui permettent de passer de l'acide sylvique amorphe à l'acide sylvique cristallisé, un moyen de produire la transformation inverse, on arrive à des résultats très contradictoires. Le traitement par l'alcool aqueux conduit à penser que la cristallisation résulte d'une fixation d'eau, et que, comme le pensait Maly, la colophane n'est autre chose que l'anhydride abiétique ; au contraire, le passage de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique exerce en général une action déshydratante ou éthérifiante.

Par suite, on est conduit à admettre que l'acide sylvique amorphe et l'acide cristallisé ne sont pas identiques, mais qu'ils dérivent l'un de l'autre par une transposition moléculaire. Des transpositions du même genre, signalés par Baeyer (56), consistent dans un déplacement d'une double liaison dans la direction du groupe carboxyle. Comme Maly (12) a pu préparer l'éther éthylique de l'acide cristallisé, on est conduit à supposer que la formule de constitution indiquée au chapitre précédent représente, non l'acide cristallisé, mais l'acide sylvique amorphe, tandis que dans l'acide cristallisé le groupe carboxyle est plus éloigné de la double liaison et par suite n'est plus lié à un carbone tertiaire.

La transformation vraisemblable de l'acide sylvique cristallisé en acide amorphe doit être attribuée principalement à la distillation qui a éliminé l'essence de térébenthine. Le pinène bouillant à 159°-160°, cette distillation, dans le cas où elle est effectuée à l'abri de l'eau, a pour effet de maintenir longtemps l'acide sylvique au-dessus de son point de fusion. L'expérience suivante montre que ce séjour transforme l'acide cristallisé en acide amorphe.

Environ 2 grammes d'acide sylvique cristallisé ont été, à la manière habituelle, débarrassés de matière insaponifiable et d'acides résiniques oxydés. La solution dans l'éther de pétrole, abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit des cristaux bien nets d'acide sylvique purifié. Chauffés longtemps à 110°-115°, ces cristaux se sont colorés en jaune, sans changer de structure. Ils ont été alors chauffés au bain de sable pendant 6 heures, dans un creuset de platine couvert, à une température de 160°-180°. Le produit fondu ainsi obtenu était coloré en rouge foncé, ce qui n'a pas permis de mesurer ses indices d'acide et de saponification.

Il contenait :

Acides résiniques oxydés	34,6 %
Matière insaponifiable	4,7

Après leur élimination, l'évaporation de la solution éthérée a donné l'acide en majeure partie à l'état

(56) Voir les recherches de Baeyer sur les acides phtaliques hydrogénés, *Lieb. Ann.*, t. CCXLV, CCLI, CCLVIII, CCLXVI, CCLXIX

amorphe, en faible partie sous forme de cristaux bien nets. La partie amorphe était complètement liquide à 110°-115°, tandis qu'à la même température les cristaux prenaient simplement une couleur foncée. Ainsi 6 heures de chauffe n'avaient pas suffi pour transformer complètement l'acide sylvique cristallisé en acide amorphe.

L'expérience suivante montre d'autre part que le poids moléculaire de l'acide sylvique cristallisé s'élève par les surchauffes, même quand on en élimine complètement les produits d'autoxydation insolubles dans l'éther de pétrole ; et que les acides solubles dans l'éther de pétrole qui accompagnent l'acide sylvique (voir plus haut) sont aussi des produits d'oxydation de cet acide.

Environ 2 grammes d'acide sylvique cristallisé furent fondus dans une capsule de platine et chauffés pendant deux heures dans une étuve sèche à 140°-150°. Ils éprouvèrent une perte de poids de 0,2 %. Le produit fondu résultant fut analysé et donna les nombres suivants, desquels il est utile de rapprocher ceux fournis par l'acide cristallisé initial :

	Avant le chauffage	Après le chauffage
Indice d'acide	182,6	175,1
Indice de saponification	—	183,5
Matière insaponifiable pour cent	0,7	1,1
Acides résiniques oxydés pour cent	1,4	9,7
Indice de saponification interne	181,9	161,1
Poids moléculaire de la partie soluble dans l'éther de pétrole	301,6	310,1

Ces chiffres montrent nettement la transformation de l'acide sylvique cristallisé en colophane. La formation de quantités notables d'acides résiniques oxydés et de petites quantités de matière insaponifiable n'a rien qui doive surprendre, d'après les expériences précédentes. En revanche, le poids moléculaire de la partie soluble dans l'éther de pétrole s'est accru de 8,5, ce qui montre que les acides solubles dans l'éther de pétrole, qui accompagnent l'acide sylvique dans la colophane sont en fait des dérivés de cet acide. Si l'on rapproche de ce fait l'observation de Schick [57], qui a vu qu'une longue chauffe à 320° abaisse de 3,6 à 0,5 % la proportion de matière insoluble dans l'éther de pétrole, et celle de Henriques (28), d'après laquelle la matière insoluble dans l'éther de pétrole y redevient partiellement soluble par sa saponification chaude, on est conduit à cette conclusion, que les acides insolubles dans l'éther de pétrole formés tout d'abord par autoxydation de la colophane, les acides résiniques oxydés sont transformés par la chaleur ou par l'action des alcalis en combinaisons solubles dans l'éther de pétrole. Cette conclusion trouve sa confirmation dans des expériences qui seront exposées plus loin.

XI. Mode d'autoxydation de l'acide sylvique

En ce qui concerne les acides gras non saturés, on sait depuis longtemps que leur autoxydation ne s'arrête pas après l'addition d'un atome d'oxygène pour chaque double liaison. Bauer et Hazura [58] ont trouvé que les produits d'oxydation de l'huile de lin donnent des indices d'acétyle, et conclu de là que l'*acide linolénique* $C^{18}H^{30}O^2$ *ne fixe pas seulement* 3 *atomes d'oxygène, ce qui correspondrait à ses trois* doubles liaisons et à la valeur de son indice d'iode, mais qu'il fixe encore d'autres atomes d'oxygène, qui viennent s'intercaler entre le carbone et l'hydrogène en donnant des groupes hydroxyle. Comme Mulder [59] a trouvé 61 % de carbone dans le produit présumé final de l'autoxydation de l'acide linoléique libre, Bauer et Hazura pensent que le produit final de l'oxydation de l'acide linolénique est un acide pentaoxylinolénique ($C^{18}H^{28}(OH)^2O^5$, contenant 60 % de carbone.

Fahrion [60] a montré d'autre part que le plus oxygéné des produits divers que fournit l'autoxydation de l'acide linolénique possède la composition d'un anhydride de l'acide hexaoxylinolénique,

$$C^{18}H^{28}O^7 = C^{18}H^{27}(OH)^3O^5 - H^2O.$$

Weger (36) a aussi considéré comme vraisemblable la formation d'un acide hexaoxylinolénique, dans la dessiccation de l'huile de lin, parce qu'il a trouvé pour l' « indice d'oxygène » de cette huile — en tenant compte de la perte qu'elle éprouve en séchant par le fait de sa volatilité — une valeur environ deux fois plus forte que celle que la théorie permet de prévoir à partir de l'indice d'iode. Cette dernière donnée de Weger a trouvé une confirmation dans des travaux récents de Engler [61], qui jettent un jour tout nouveau sur le processus d'autoxydation des combinaisons non saturées. D'après Engler, ce n'est pas par atomes isolés, mais par molécules que l'oxygène se fixe sur les couples d'atomes de carbone unis par une double liaison, et les corps qui en résultent sont des superoxydes. La moitié de l'oxygène ainsi fixé peut être facilement cédée à d'autres corps oxydables (Récepteurs) ; en l'absence de ces derniers, ils servent à une oxydation interne que subit ensuite la matière autoxydable.

D'après cela, l'acide sylvique, qui possède deux doubles liaisons, devrait absorber deux molécules d'oxygène, ce qui correspond à un accroissement de poids de 21,2 % et fournit un superoxyde de formule $C^{20}H^{30}O^6$. L'oxydation interne ultérieure se produirait ensuite vraisemblablement de manière à transformer ce superoxyde en un acide tétraoxysylvique $C^{20}H^{28}(OH)^2O^4$. On est conduit par là à supposer que « les acides résiniques oxydés insolubles dans l'éther de pétrole sont constitués par le superoxyde, tandis que les acides solubles dans l'éther de pétrole qui accompagnent l'acide sylvique sont constitués par l'acide tétraoxysylvique. Cette hypothèse se trouve confirmée, en ce qui concerne sa première partie, par ce fait que Henriques (28) a trouvé, pour la partie insoluble dans l'éther de pétrole

(57) Schick. — *Zeit. f. angewandte Chemie*, année 1899, p. 27.
(58) Bauer et Hazura. — *Zeit. angew. Ch.*, année 1888, p. 456.
(59) Mulder. — *Die Chemie der austrocknenden Oele*, Berlin 1867.
(60) Fahrion. — *Chem. Zeitung*, année 1893, p 1850.
(61) Engler. — *Berichte*, t. XXX, p. 1669 ; t. XXXIII, p. 1098 et 1101.

d'un échantillon de colophane, un indice d'acide égal à 152,5 ce qui concorde bien avec celui (153,0) que l'on peut calculer à partir de la formule $C^{20}H^{30}O^{6}$.

La constitution des deux produits d'autoxydation de l'acide sylvique serait vraisemblablement la suivante :

O — O — C — COOH   CH³ — C — O — O
HC — — CH —— HC — — CH
H²C — — CH —— HC — — CH²
CH   CH
C³H⁷   C³H⁷

Superoxyde sylvique

O — C — COOH   CH³ — C — O
HOC — — CH —— HC — — COH
H²C — — CH —— HC — — CH²
CH   CH
C³H⁷   C³H⁷

Acide tétraoxysylvique

Comme on le voit, la première de ces deux formules présente une certaine analogie avec celle des quinones, qui contiennent aussi deux atomes d'oxygène reliés l'un à l'autre, mais occupant les positions para et non ortho.

La seconde formule correspond à un acide qui serait en même temps un phénol.

Cela étant, il était intéressant d'étudier d'un peu plus près, au point de vue de leur action sur les lessives alcooliques et sur la solution iodée de Hübl, les phénols et les acides phénols aromatiques, ainsi que les quinones.

XII. Indices d'acide et de saponification des phénols et des acides phénols aromatiques

Pour permettre une comparaison plus complète, j'ai étendu cette étude aux phénols, bien que ceux-ci n'aient, à proprement parler, ni indice d'acide, ni indice de saponification, et que tout ce qu'ils absorbent d'alcali doive être considéré comme un indice d'éther.

Les déterminations ont été faites en solution alcoolique à la manière habituelle, celles de l'indice de saponification étant effectuées après 16 heures de digestion, tantôt avec, tantôt sans éther de pétrole.

Tout en étant l'indicateur naturellement désigné pour de telles mesures, la phtaléine du phénol ne donne pas, dans le cas actuel, de virage bien net ; le changement de teinte est progressif et exige beaucoup d'attention. Il ne s'agit pas ici d'une réaction terminée, mais seulement d'une réaction partiellement terminée. Par suite, des déterminations répétées sur un même corps donnent lieu à des différences. Comme les essais portant sur des substances isomères (o-, m- et p-crésol ; acides o-, m- et p-oxybenzoïque) ont été faits simultanément et dans des conditions identiques, les nombres contenus dans les tableaux ci-après se prêtent néanmoins à d'utiles comparaisons.

A. Phénols

Désignation	Indice d'acide		Indice de saponification		
	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé en présence de l'air	Trouvé à l'abri de l'air
Phénol	0	11,4	595,7	35,6	0
o-crésol.	0	5,1	518,5	9,2	0
m crésol	0	10,5	518,5	11,5	0
p crésol.	0	5,8	518,5	9,2	0
Pyrocatéchine	0	35,8	1 018,2	—	—
Résorcine	0	19,2	1 018,2	148,4	65,6

La solution alcaline de résorcine se colore en vert par le repos, et cette couleur verte peut au besoin servir comme indicateur. Au contraire, la pyrocatéchine donne une couleur brune tellement intense, que le titrage de l'excès d'alcali n'est plus possible. Avec l'hydroquinone, la couleur passe au jaune (quinone ?), puis au rouge et enfin au brun, et empêche même la mesure de l'indice d'acide ; la coloration brune est encore plus intense avec le pyrogallol.

Des nombres trouvés pour l'indice de saponification, il résulte que, comme dans le cas de la colophane, la fixation d'alcali est notablement plus faible à l'abri de l'air qu'au contact de l'air. Avec les monophénols, après 16 heures de repos à l'abri de l'air, l'indice de saponification est égal à zéro, plus faible par conséquent que l'indice d'acide obtenu par titration directe.

Si l'on compare l'indice d'acide précis et constant que fournit la colophane ou l'acide sylvique (nombres qui concordent avec le poids moléculaire de ce dernier acide) avec les indices d'acide des phénols, dans lesquels une faible partie seulement de l'hydrogène basique peut être remplacé par du sodium, on ne peut pas ne pas admettre l'existence d'un groupe carboxyle dans l'acide sylvique.

B. Acides-phénols aromatiques

Désignation	Indice d'acide		Indice de saponification		
	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé en présence de l'air	Trouvé à l'abri de l'air
Acide o-oxybenzoïque .	405,8	406,2	811,6	419,6	407,8
» m-oxybenzoïque .	405,8	413,4	811,6	429,9	413,2
» p-oxybenzoïque .	405,8	417,0	811,6	435,7	423,2
» protocatéchique .	363,6	538,2	1090,9	—	—
» gallique	329,4	562,6	1317,7	—	—

Pour l'acide protocatéchique et l'acide gallique, la mesure de l'indice de saponification a été empêchée encore par la coloration intense de la liqueur.

Comme les phénols, les acides phénols aromatiques absorbent, par titration directe, plus d'alcali que n'en exige la neutralisation simple de leur groupe carboxyle La différence n'est négligeable que dans le cas de l'acide salicylique.

La quantité d'alcali fixé est encore plus élevée à l'air qu'à l'abri de l'air.

La vitesse de saponification croît, pour les trois acides oxybenzoïques, de l'acide ortho à l'acide para. Il résulte du tableau suivant que le sens de variation constaté plus haut se trouve renversé après un séjour de sept jours au contact de l'air. Il reste au contraire le même après sept jours à l'abri de l'air, et dans ce cas les indices de saponification trouvés sont inférieurs à ceux observés après un repos de 16 heures seulement.

Désignation	Indices de saponification après 7 jours de repos	
	en présence de l'air	à l'abri de l'air
Acide o-oxybenzoïque	522,0	407,4
» m-oxybenzoïque	513,5	409,4
» p-oxybenzoïque	497,1	415,5

Enfin les nombres précédents montrent que les phénols et acides-phénols aromatiques — comme la colophane — absorbent l'alcali plus vite en solution aqueuse qu'en solution alcoolique.

Désignation	Indices de saponification en solution aqueuse, en présence de l'air	
	après 16 heures	après 7 jours
Phénol	135,4	176,2
Acide salicylique	481,8	632,5

Après la constatation de ces nombreuses concordances, on est tenté de conclure que l'indice d'éther de la colophane doit s'expliquer par la présence de groupes hydroxyle phénoliques. Mais cette conclusion pourrait être prématurée, car il faut songer aussi que l'acide tétraoxysylvique n'est pas un phénol proprement dit, mais un phénol partiellement hydrogéné. Ses analogues, en vue d'expériences comparatives, sont en réalité le tétrahydroorthocrésol et l'acide tétrahydrosalicylique. Ne pouvant me procurer ces corps, j'ai opéré sur un acide-phénol totalement hydrogéné, l'acide quinique $C^6H. H^6 (OH)^4$. COOH. J'ai étudié en même temps un acide phénol aromatique, contenant le groupe hydroxyle dans une chaîne latérale, l'acide phénylglycolique C^6H^5.CHOH. COOH et un acide alcool de la série grasse, l'acide tartrique COOH.CHOH.CHOH.COOH.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

Désignation	Indice d'acide calculé	Trouvé à l'abri de l'air		Trouvé en présence de l'air	
		Indice d'acide	Indice de saponification	Indice d'acide	Indice de saponification
Acide tartrique.	746,7	—	—	743,1	743,1
» phénylglycolique.	368,4	368,7	369,6	370,2	375,4
» quinique. . . .	291,4	286,9	286,5	285,1	295,7

Comme on pouvait s'y attendre, l'indice de saponification de l'acide tartrique n'est pas plus élevé que son indice d'acide, même si l'on opère en présence de l'air. Au contraire, l'acide phénylglycolique et l'acide quinique donnent de faibles indices d'éther. Cette circonstance rend assez vraisemblable l'hypo-

thèse d'après laquelle un noyau benzénique pourrait influer sur les groupes hydroxyles des chaînes latérales, comme aussi un noyau benzénique partiellement ou totalement hydrogéné sur les groupes hydroxyle qui lui sont directement liés, de manière à rendre possible — dans les conditions indiquées plus haut, — la substitution d'un métal à une petite portion de l'hydrogène de ces groupes hydroxyles. En revanche, l'acide quinique, bien que contenant plus de groupes hydroxyles que les acides protocatéchique et gallique, ne fournit aucun changement sensible de coloration lorsque ses solutions alcooliques sont abandonnées au repos.

L'acide tétraoxysylvique, envisagé comme un phénol, se distingue de l'acide quinique par ce fait, que ses deux noyaux benzéniques ne sont pas totalement hydrogénés, mais seulement hydrogénés aux deux tiers, et que chacun d'eux ne contient qu'un groupe hydroxyle au lieu de quatre. Remarquons en outre que ces deux groupes hydroxyles sont en position ortho par rapport au groupe carboxyle ou au groupe méthyle ; et que l'acide o-oxybenzoïque, comme l'o-crésol, est des trois isomères celui qui absorbe le moins d'alcali. On peut en conclure que l'acide tétraoxysylvique ne doit avoir que peu ou point d'indice d'éther. En fait, on a vu plus haut (voir chapitre IV) que l'indice d'éther de la colophane provient en majeure partie des acides résiniques oxydés insolubles dans l'éther de pétrole, c'est-à-dire du superoxyde sylvique, mais on pourrait se demander si l'indice d'éther interne de la colophane (voir chap. IV), au lieu de provenir d'un anhydride d'acide, ne résulterait pas de la présence de l'acide tétraoxysylvique. Cette hypothèse est en contradiction, tout d'abord avec ce fait que la détermination de la matière insaponifiable donne un résultat plus élevé dans la colophane neutralisée que dans la colophane saponifiée. Elle est aussi en contradiction avec le résultat des mesures de l'indice de saponification interne par la deuxième méthode (Voir chap. IV) dans laquelle on mesure en réalité, non un véritable indice de saponification, mais un « indice d'acide de retour » de la partie de la colophane soluble dans l'éther de pétrole. Or il résulte des nombres cités plus haut, que les groupes hydroxyles de l'acide tétraoxysylvique n'ont qu'une très faible influence sur son indice de saponification, et n'en ont certainement aucune sur son indice d'acide. Bien que cette deuxième méthode n'ait pas donné un nombre inférieur à celui que fournit la saponification directe, on peut voir par là que l'indice d'éther interne de la colophane n'a rien à voir avec les produits d'autoxydation de l'acide sylvique solubles dans l'éther de pétrole.

En ce qui concerne la quinone, on sait qu'elle est soluble dans les alcalis et que ces solutions se détruisent rapidement. En fait, dès l'introduction d'une première goutte de lessive dans une solution alcoolique de quinone, même sous une couche d'éther de pétrole, on voit apparaître une coloration vert foncé. Par un long repos avec un excès de lessive, cette coloration passe au noir, et il se forme en même temps un précipité noir, de sorte qu'il ne peut plus être question de titration.

Comme la quinone, mais avec des phénomènes beaucoup moins accusés, se comporte le superoxyde sylvique, c'est-à-dire le constituant de la colophane qui est insoluble dans l'éther de pétrole. Sa solution alcoolique est plus foncée que celle du constituant soluble dans l'éther de pétrole, c'est-à-dire de l'acide sylvique, comme je l'ai constaté autrefois [62]. C'est encore plus vrai de ses solutions alcalines. Néanmoins Henriques (28) est parvenu à le titrer, et il a obtenu les résultats suivants :

Indice d'acide : 152,5 151,3 151,7

	Indice de saponification		Indice d'acide de retour	
Saponification froide (16 heures) avec lessive N/2	195,6	200,8	144,8	147,6
Saponification froide (16 heures) avec lessive N .	213,3		142,3	
Saponification chaude	324,0		317,8	

Il y a à remarquer tout d'abord que la colophane étudiée par Henriques était notablement plus oxydée que la mienne : elle contenait 40 % de produits insolubles dans l'éther de pétrole et 8 % de matière insaponifiable.

Il a été déjà indiqué plus haut que les indices d'acide trouvés s'accordent bien avec celui (153,0) que l'on peut calculer pour la formule $C^{20}H^{30}O^{6}$.

Les indices d'acide de retour, qui sont trop bas parce que l'on n'a pas tenu compte de la solubilité du superoxyde dans l'eau, semblent montrer que ce superoxyde est capable de fixer, sans subir de décomposition, beaucoup plus d'alcali qu'il n'en faut pour neutraliser son groupe carboxyle. Comment se fait cette fixation ? la question reste, pour le moment, sans réponse ; mais on doit penser, en première ligne, à la possibilité d'une transposition moléculaire. En tout cas, l'indice de saponification obtenu à froid n'atteint pas, de beaucoup s'en faut, le double de l'indice d'acide, comme ce devrait être le cas pour des acides lactoniques. Dans la saponification chaude, au contraire, cette valeur double est dépassée, mais non sans que l'indice d'acide de retour subisse une augmentation correspondante, et que les acides reprécipités ne soient devenus partiellement solubles dans l'éther de pétrole.

XIII. Indice d'iode des combinaisons aromatiques et notamment des phénols

On sait [63] que la détermination de l'indice d'iode d'une substance donnée se fait en dissolvant cette substance dans le chloroforme ou dans l'alcool, la laissant digérer pendant un temps déterminé (24 heures) avec un excès d'une solution d'iode de Hübl [64], ajoutant une solution d'iodure de potas-

(62) Fahrion. — *Zeit. angew. Ch*, année 1898, p. 784.
(63) Voir Benedikt-Ulzer, *Analyse der Fette und Wachsarten*, p. 156.
(64) 30 grammes de sublimé, 25 grammes d'iode, et (d'après Waller) 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré sont dissous à froid dans de l'alcool à 95°, et le volume complété à 1 litre.

sium et de l'eau, et titrant l'excès d'iode au moyen d'une solution d'hyposulfite. La quantité d'iode fixé, exprimé en grammes pour 100 grammes de substance employée, est l'indice d'iode.

Tandis que les combinaisons non saturées de la série grasse fixent (65) deux atomes d'iode par double liaison, de sorte que l'indice d'iode fournit directement la mesure du nombre de doubles liaisons existant dans un corps donné, le noyau benzénique, bien que contenant trois doubles liaisons, est tout à fait indifférent vis-à-vis de la solution d'iode de Hübl : le benzol, le toluol, le cymol, la naphtaline donnent un indice d'iode égal à zéro (66).

Au contraire, les combinaisons contenant des noyaux benzéniques partiellement hydrogénés se comportent comme les corps non saturés de la série grasse. Tandis que le cymol $C^{10}H^{14}$, qui possède trois doubles liaisons, ne fixe pas d'iode, le pinène $C^{10}H^{16}$, qui possède moins de trois doubles liaisons, prend de l'iode à la liqueur de Hübl. Des essais faits avec du pinène gauche chimiquement pur (67) ont montré que, si l'on emploie toujours le même excès d'iode, les nombres trouvés présentent une concordance suffisante ; ils croissent, au contraire, avec l'excès d'iode employé. Des excès d'iode variant de 32,7 à 54,7 °/₀ ont donné des indices d'iode variant de 275,2 à 293,6. Cette circonstance, jointe à l'observation que de l'iode libre apparaît sitôt la titration terminée (indiquant que le composé chloroiodé du pinène n'est pas complètement stable au contact de l'eau), montrent que ces valeurs sont plutôt trop basses que trop hautes. Comme la formule $C^{10}H^{16}$ exige pour l'indice d'iode la valeur 185,1 dans le cas d'une double liaison, et 370,3 dans le cas de deux doubles liaisons, on voit que les nombres trouvés concordent mieux avec l'ancienne formule des terpènes de Kékulé (*a*) qu'avec la formule proposée par Wagner et Baeyer pour le pinène (*b*) :

(*a*) C. CH^3 — HC, CH — H^2C, CH — CH. C^3H^7

(*b*) C. CH^3 — HC, CH — CH^3, C, CH^3 — H^2C, CH^2 — CH

La formule (*a*) a contre elle ce fait, que le pinène ne fixe qu'une molécule d'acide chlorhydrique. Mais comme Engler (68) a récemment constaté que l'oxydation du pinène fixe sur lui non une, mais deux molécules d'oxygène, on a ainsi une nouvelle preuve de l'existence de deux doubles liaisons dans la molécule de ce corps.

D'autre part, on pourrait aussi supposer que l'action de la liqueur de Hübl sur le pinène donne lieu à l'addition de deux atomes d'iode, puis à la substitution d'un troisième. Il se formerait alors la combinaison $C^{10}H^{15}I.\ I^2$, qui correspond, pour l'indice d'iode, à la valeur 277,7 ; ce nombre est inférieur à la plupart des valeurs trouvées, mais ce résultat pourrait s'expliquer par la même cause qui fait trouver, pour l'acide sylvique cristallisé, des indices d'iode trop forts.

L'indifférence du noyau benzénique vis-à-vis de la liqueur de Hübl subsiste quand les atomes d'hydrogène y sont remplacés par des éléments halogènes, par des groupes sulfonés, nitrés, aldéhydiques ou carboxyliques : le monochlorobenzol, l'orthobromotoluol, l'acide chlorobenzolsulfonique, le nitrobenzol, l'aldéhyde et l'acide benzoïque n'ont pas d'indice d'iode.

Il en est de même pour la substitution d'un atome d'azote à un groupe CH : la quinoléine est sans action.

Au contraire, l'introduction d'un groupe amidé rend le noyau benzénique actif vis-à-vis de la liqueur de Hübl. Pour l'aniline, le calcul montre que l'addition de I^2 (analogue à la formation du chlorhydrate) conduit à un indice d'iode égal à 269,6. L'expérience a donné des nombres un peu plus forts et mal concordants : 276,2, 287,7 282,3. Il semble se produire là une réaction accessoire, due peut-être aux impuretés que l'aniline peut contenir.

La facilité avec laquelle les phénols sont attaqués par le chlore ou le brome permet de prévoir qu'ils agiront sur la liqueur de Hübl. C'est, en effet, le cas pour tous les phénols sans exception. Mais les combinaisons obtenues sont très facilement décomposables par l'eau, de sorte que les résultats obtenus sont très peu concordants. Comme le montre le tableau ci-après, les plus stables de ces combinaisons paraissent être celles qui dérivent des composés méta.

	Indice d'iode		
Phénol	76,8	64,3	39,1
Orthocrésol	143,8	128,5	
Métacrésol	233,2	224,0	
Paracrésol	62,8	38,4	
Pyrocatéchine	478,1	259,0	
Résorcine	549,7	544,6	
Hydroquinone	263,8	66,5	
Pyrogallol	507,0		
α-naphtol	314,3	278,0	
β-naphtol	174,4	169,8	

(65) En réalité, c'est du chlorure d'iode qui est fixé, mais la solution d'hyposulfite est titré par rapport à l'iode pur.

(66) L'anthracène réagit, au contraire, sur la solution de Hübl. Vraisemblablement la rupture des liaisons transversales donne lieu à un produit d'addition qui n'est pas stable en présence de l'eau. Les indices d'iode trouvés sont très variables : ils oscillent entre 118,8 et 65,3. Le phénanthrène donne les valeurs 12,3 et 12,7. Il y aurait lieu de rechercher si ces valeurs ne pourraient pas être attribuées à la présence de quelque impureté.

(67) Fourni par la maison Schimmel et Cᵒ, à Leipzig. — (68) ENGLER. — *Berichte*, t. XXXIII, p. 1092.

Au contraire, l'anisol $C^6H^5OCH^3$ donne un indice d'iode égal à zéro, ce qui prouve que la réaction précédente est due au groupe hydroxyle inaltéré.

Divers acides-phénols aromatiques ont été étudiés et ont donné les indices ci-après.

Acide orthoxybenzoïque	20,2
» métaoxybenzoïque	2,8
» paraoxybenzoïque	22,5
» protocatéchique	190,6
» gallique	227,8

Contrairement à ce que donne le métacrésol, l'acide métaoxybenzoïque donne un indice d'iode inférieur à celui de ses isomères ortho et para. D'ailleurs, la mesure des indices d'iode de ces acides n'a pas plus de valeur que celle des phénols : des mesures répétées sur un même produit donnent des différences notables : l'acide salicylique, par exemple, donne 6,1 et 20,2.

Enfin, la quinone, le superoxyde sylvique (partie insoluble dans l'éther de pétrole, de la colophane qui a servi à mes recherches) et l'acide quinique, étudiés au même point de vue, ont donné :

Quinone		30,7	
Superoxyde sylvique	97,7	75,6	66,7
Acide quinique		6,9	

L'indice d'iode de la quinone est assez haut, mais la décomposition de son dérivé chloroiodé est si rapide, que l'on peut observer tout au plus un arrêt peu prolongé, après lequel de l'iode est encore mis en liberté ; poursuivant le titrage, on arriverait finalement à la valeur zéro.

Les oscillations du nombre fourni par les acides résiniques oxydés montrent que l'indice d'iode n'est pas utilisable pour faire leur étude ; elles expliquent les différences observées dans la mesure de l'indice d'iode de la colophane.

La valeur faible obtenue pour l'indice d'iode de l'acide quinique correspond à la valeur, faible aussi, trouvée pour son indice d'éther.

D'une façon générale, les essais précédents montrent que la mesure de l'indice d'iode — au moins par la méthode actuelle — est sans valeur pour l'étude des phénols, quinones et superoxydes, et qu'elle est tout au moins très incertaine pour l'essai des substances qui contiennent de telles combinaisons.

D'un autre côté, il se pourrait cependant que la méthode de Hübl qui, jusqu'à présent, n'est guère employée que dans l'analyse des corps gras — avec succès d'ailleurs, — pût rendre quelques services dans l'étude des combinaisons organiques. Elle peut servir comme réaction quantitative pour la détermination des doubles liaisons dans le cas des noyaux benzéniques partiellement hydrogénés ou possédant des chaînes latérales non saturées. Si une combinaison aromatique ne remplit pas ces conditions et ne possède ni groupe amidé, ni groupe hydroxyle directement lié au noyau benzénique, elle ne réagit pas sur la liqueur de Hübl. Pour vérifier qu'il en est ainsi, il ne sera pas nécessaire de faire durer l'expérience 24 heures : 2 heures suffiront.

XIV. Etude des produits d'autoxydation de l'acide sylvique

Comme on l'a vu au chapitre VI, la colophane pulvérisée absorbe rapidement l'oxygène de l'air. Dans les expériences décrites ci-après, on a employé de la colophane en poudre conservée à l'air pendant sept mois (pour les deux premières expériences) ; ou neuf mois (pour la troisième). Pour isoler les acides résiniques oxydés, on a d'abord extrait cette poudre à l'éther de pétrole froid ; puis, pour éliminer les derniers restes d'acide sylvique non oxydé, on a dissous le résidu dans une lessive aqueuse de soude, et l'on a agité dans un entonnoir à séparation avec de l'éther de pétrole et de l'acide chlorhydrique. Les acides résiniques oxydés qui restent alors ne forment plus une poudre jaune, mais une masse rouge, visqueuse et grumeleuse.

Expérience n° 1. — Les acides résiniques oxydés ont été dissous dans l'éther ; après une filtration qui a séparé un léger résidu insoluble, le filtrat a été mêlé d'un égal volume d'éther de pétrole, ce qui a donné un abondant précipité (B). La liqueur surnageante rapidement éclaircie a été filtrée, puis évaporée à sec, et le résidu a été séché à 110°-115° jusqu'à élimination complète du dissolvant. A cette température, il était complètement liquide, et, lorsqu'il eut acquis un poids constant après quelques heures de dessiccation, il se présenta sous forme d'une masse (A) jaune clair, amorphe, ayant l'aspect de la colophane primitive Son analyse a donné :

Indice d'acide	160,4
Indice de saponification	172,6
Indice de saponification interne	124,6
Matière insaponifiable	2,8 %
Superoxyde de (matière insoluble dans l'éther de pétrole)	22,9 »

Le chauffage a donc eu pour effet de rendre de nouveau soluble dans l'éther de pétrole la majeure partie de la matière primitive soluble dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, mais insoluble dans l'éther de pétrole pur. Si les acides solubles dans l'éther de pétrole se trouvent mélangés à des composants insaponifiables également solubles dans l'éther de pétrole, ceci prouve que, lorsqu'on chauffe de l'acide sylvique (voir chap. VII), ces composants insaponifiables ne résultent pas d'une transformation directe de cet acide, mais bien d'une décomposition de ses produits d'autoxydation ; et, par suite, que les composants insaponifiables contenus dans la colophane elle-même, sont, en fait, des produits secondaires de l'autoxydation de l'acide sylvique.

Pour les 74,3 % d'acides solubles dans l'éther de pétrole, on peut calculer, en partant de la valeur trouvée pour l'indice de saponification interne, le poids moléculaire 333,9, très concordant avec celui

que fournit le calcul pour l'acide dioxysylvique $C^{20}H^{30}O^{4} = 334$. Ayant montré autrefois [69] que l'autoxydation de l'huile de lin ou de l'huile de poisson fait croître, d'une façon progressive, la proportion d'oxygène contenue dans les « acides gras oxydés », de telle sorte que ces derniers sont des mélanges de corps correspondant à des degrés d'oxydation différents, je crois pouvoir conclure de ce qui précède que l'autoxydation de l'acide sylvique se fait aussi en deux stades : une seule double liaison est d'abord rompue avec fixation d'une molécule d'oxygène, et formation d'un premier produit d'autoxydation, le superoxyde $C^{20}H^{30}O^{4}$, insoluble dans l'éther de pétrole, qui se transforme sous l'action de la chaleur en acide dioxysylvique $C^{20}H^{29}(OH)O^{3}$ soluble dans l'éther de pétrole.

Ce dernier acide s'obtient par évaporation de sa solution dans l'éther de pétrole sous forme d'une masse amorphe jaune clair ressemblant à de la colophane. Après 16 heures de repos de sa solution alcoolique avec un excès de lessive sous une couche d'éther de pétrole, il donne un indice d'éther égal à 6,4, qui doit être attribué sans doute à du superoxyde $C^{20}H^{30}O^{6}$ récemment formé, car l'acide obtenu par reprécipitation au moyen d'un acide minéral est redevenu partiellement insoluble dans l'éther de pétrole. Du reste, l'acide dioxysylvique se montre très oxydable, et, comme l'acide sylvique, fournit des flocons de superoxyde quand on agite avec de l'eau sa solution dans l'éther de pétrole.

La fraction B, insoluble dans le mélange d'éther et d'éther de pétrole, est plus riche en oxygène et paraît constituée principalement par le bisuperoxyde $C^{20}H^{30}O^{6}$; on l'a chauffée également à 110°-115° jusqu'à poids constant. A cette température, elle n'était point liquide, mais sa surface était devenue molle. Elle était d'une couleur très foncée, et son poids était à peu près double de celui de la fraction A. Concassée, elle fournissait une poudre rouge, dont on n'a pu déterminer ni l'indice d'acide ni l'indice de saponification. Cette poudre a donné :

Indice de saponification	9,2
Matière insaponifiable	0,5 °/₀
Matière insoluble dans l'éther de pétrole	94,1 »

L'action de la chaleur a donc donné naissance à 5,4 °/₀ seulement d'acides solubles dans l'éther de pétrole, quantité trop faible pour l'analyse.

Expérience n° 2. — Les acides résiniques oxydés ont été dissous dans un excès de soude aqueuse étendue, et cette solution a été traitée à froid par un excès d'une solution de chlorure de baryum, ce qui n'a donné lieu qu'à une précipitation partielle [70]. Après un jour de repos, le précipité a été filtré et lavé rapidement.

Le sel de baryum insoluble (A) a été mis à bouillir à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau. Les acides ainsi séparés ne fondent pas, à proprement parler, dans l'eau bouillante, mais ils se rassemblent en grumeaux ; après un nouveau lavage, ceux-ci ont été pulvérisés. La poudre obtenue, séchée à l'air, était de couleur jaune et donnait à l'analyse :

Indice d'acide	151,9
Indice de saponification	175,7
Indice de saponification interne	84,7
Matière insaponifiable	2,2 °/₀
Acides solubles dans l'acide de pétrole	51,8 »
Acides insolubles dans l'éther de pétrole, mais solubles dans l'éther	41,0 »
Acides insolubles dans l'éther de pétrole et dans l'éther, mais solubles dans l'alcool	2,8 »

Comme on le voit, la somme des composants fixes donne un manque de 2,2 °/₀, qui est constitué vraisemblablement par l'humidité que doit conserver la poudre séchée à l'air.

Le nombre 51,8, qui représente la teneur en acides solubles dans l'éther de pétrole, a été obtenu en desséchant à 110°-115°, jusqu'à poids constant, le résidu de l'évaporation de la solution dans l'éther de pétrole ; la même opération a fourni la teneur en matières insolubles dans l'éther de pétrole. Sur les 52,1 °/₀ trouvés tout d'abord, la dessiccation a eu pour effet de rendre de nouveau insoluble dans l'éther de pétrole 3,1 °/₀ de matière (calculé par rapport au poids initial de substance mise en expérience). Cette transformation ne peut, dans le cas actuel, être due qu'à la formation du bisuperoxyde $C^{20}H^{30}O^{6}$ à partir de l'acide dioxysylvique $C^{20}H^{30}O^{4}$, formation qui exige une absorption d'oxygène (calculée par rapport au bisuperoxyde formé) de 8,7 °/₀. Ceci donne, pour 3,1 °/₀ de bisuperoxyde, 0,3 °/₀ d'oxygène, qu'il y a lieu de retrancher de 52,1 °/₀. On peut aussi penser, d'autre part, que le chauffage rend de nouveau soluble dans l'éther de pétrole une partie du bisuperoxyde formé, et qu'une petite quantité de matière insaponifiable est volatilisée.

Le poids moléculaire de l'acide soluble dans l'éther de pétrole, calculé à partir de l'indice de saponification interne, est de 342,5. Cet acide paraît donc être un mélange d'acide dioxy et tétraoxysylvique, dans lequel le premier de ces corps serait prédominant.

Quoi qu'il en soit, la précipitation par le chlorure de baryum ne permet pas de réaliser la séparation de ces deux produits d'oxydation, séparation que j'espérais obtenir par ce moyen.

En outre, l'analyse ci-dessus montre qu'une petite portion des acides résiniques oxydés est aussi devenue insoluble dans l'éther [71]. Si le sel insoluble de baryum est longtemps abandonné à l'air, cette transformation va encore plus loin, et une partie des acides résiniques oxydés devient aussi insoluble dans l'alcool.

(69) W. Fahrion. — *Chem. Zeitung*, année 1893, p. 523 et 1850.

(70) Il y a là une nouvelle analogie avec les acides gras oxydés, chez lesquels l'oxydation progressive fait croître la solubilité du sel de baryum dans l'eau (voir *Chem Zeitung.*, année 1893, p. 523 et 1049).

(71) Rose (7) a déjà dit expressément : « Plus la combinaison est oxydée, plus elle devient soluble dans l'alcool aqueux et insoluble dans l'éther ». Les acides gras oxydés obtenus par autoxydation de l'huile de poisson ne sont que partiellement solubles dans l'éther (Fahrion. — *Zeit. f. angewandte Ch.*, année 1891, p. 634).

Le sel de baryum soluble (B) a été décomposé à froid par l'acide chlorhydrique ; le précipité obtenu a été séparé par filtration, bien lavé à l'eau, et séché à l'air. Il en est résulté une poudre amorphe jaune clair, en quantité un peu inférieure à la moitié de l'acide A précipitable par le chlorure de baryum. Son analyse a donné :

Indice d'acide	148,4
Indice de saponification	201,0
Acides solubles dans l'éther	18,9 %

L'indice d'éther élevé que l'on observe ici doit être attribué à la présence d'une quantité importante de bisuperoxyde $C^{20}H^{30}O^{6}$. Les acides oxysylviques solubles dans l'éther de pétrole se sont, malheureusement, trouvés en quantité trop faible pour que l'analyse ait pu en être faite.

Expérience n° 3. — Les acides résiniques oxydés ont été dissous dans un excès de lessive alcoolique de soude, et cette solution a été abandonnée au repos pendant deux jours sous une couche d'éther de pétrole. Celui-ci s'est notablement coloré en jaune, ce qui démontre la formation de substances insaponifiables. La solution alcoolique a encore été agitée deux fois avec de l'éther de pétrole ; les extraits obtenus ont été lavés à l'alcool dilué, puis abandonné à l'évaporation spontanée. La matière insaponifiable est restée alors sous forme d'une masse jaune clair, visqueuse et grumeleuse, d'odeur spéciale ; après élimination complète du dissolvant, elle est devenue dure et semblable à de la colophane.

La solution alcoolique alcaline a été diluée avec de l'eau et agitée dans un entonnoir à séparation avec de l'éther de pétrole et de l'acide chlorhydrique. Le résidu de l'évaporation de l'éther de pétrole a été séché à 110°-115° et analysé :

Indice d'acide	163,2
Indice de saponification	181,8
Indice de saponification interne	124,4
Matière insaponifiable.	1,8 %
Matière insoluble dans l'éther de pétrole	23,4 »

Pour les 74,8 % d'acides solubles dans l'éther de pétrole, le calcul du poids moléculaire au moyen de l'indice de saponification interne donne la valeur 336,8. C'est donc encore principalement de l'acide dioxysylvique. Il se montre très oxydable : sa solution neutre ayant été agitée à plusieurs reprises avec de l'éther de pétrole en vue de la détermination de la matière insaponifiable formée par dessiccation, il est devenu partiellement insoluble dans ce dissolvant

Les acides résiniques oxydés restés dans l'entonnoir à séparation (et constituant la majeure partie de la matière première employée) ont été redissous dans un excès de lessive alcoolique de soude, et la solution obtenue a été chauffée pendant 3 heures au bain-marie. Après dilution avec de l'eau, et agitation avec de l'acide chlorhydrique et de l'éther de pétrole, ce dernier a laissé un résidu notablement plus faible que celui fourni par la saponification froide précédente. Bien que le poids de ce résidu fût devenu constant après 5 heures environ, il fut chauffé encore pendant 6 heures à 110°-115°. Pendant ces 6 heures, la perte de poids fut de 3 %. Le produit obtenu donna à l'analyse :

Indice d'acide	158,5
Indice de saponification	190,5
Indice de saponification interne	86,5
Matière insaponifiable	1,9 %
Matière insoluble dans l'éther de pétrole	45,5 »

Le poids moléculaire des 52,6 % d'acides solubles dans l'éther de pétrole était donc de 340,4 ; ce deuxième traitement à la lessive de soude avait donc encore fourni principalement de l'acide dioxysylvique.

Etant donné ce fait, étant donné aussi que le mélange des superoxydes n'est jamais transformé quantitativement en combinaisons solubles dans l'éther de pétrole, on peut se demander si l'acide tétraoxysylvique est soluble dans l'éther de pétrole, ou bien si les poids moléculaires trop élevés (342,5 ; 336,8 ; 340,4) trouvés pour l'acide dioxysylvique ne sont pas dûs à des erreurs d'expérience. A cet égard, je tiens pour vraisemblable que l'acide tétraoxysylvique existe et qu'il est soluble dans l'éther de pétrole, mais qu'il est difficile à isoler, parce qu'il se transforme facilement en combinaisons insolubles dans l'éther de pétrole. Pour ce qui est de la nature de ces combinaisons, j'espère pouvoir tirer des conclusions d'une série d'expériences actuellement en cours. Pour le moment, j'ai seulement fait l'expérience suivante, qui montre que, par une action énergique de la lessive de soude, les acides résiniques oxydés perdent de l'eau (72).

Les acides résiniques oxydés de l'expérience 3, restés insolubles dans l'éther de pétrole malgré un double traitement à la soude alcoolique, ont été chauffés avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, qui les a complètement dissous. On les a ensuite séparés de nouveau par l'acide chlorhydrique et par l'éther. Le résidu de l'évaporation de la solution éthérée a été dissous dans un excès de solution aqueuse de soude, et cette solution a été chauffée pendant 8 heures au bain-marie. Après refroidissement, on l'a agitée avec de l'éther de pétrole et de l'acide chlorhydrique ; l'éther de pétrole n'entraîne, dans ces conditions, que des traces de matière. La substance restant dans l'entonnoir à évaporation fut ensuite traitée par l'éther qui laissa un faible résidu. Le résidu de l'évaporation de la solution éthérée fut séché à 110°-115° ; il était liquide à cette température. Après refroidissement, il formait une masse dure et cassante, semblable à de la colophane, mais colorée en rouge foncé, qui a donné par combustion :

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{26}O^{4}$
C.	71,9	72,7
H.	7,9	7,9

(72) Ici encore apparait une analogie avec les acides gras oxydés, car ceux-ci, comme je l'ai montré autrefois (69), dégagent de l'eau dès les premiers stades de leur autoxydation. Une action énergique de la lessive de soude sur les produits d'autoxydation devrait, en fait, accélérer l'autoxydation.

Les nombres trouvés concordent assez bien avec ceux que fournit le calcul pour un double anhydride de l'acide tétraoxysylvique

$$C^{20}H^{30}O^{6} - 2\,H^{2}O = C^{20}H^{26}O^{4},$$

et montrent, même si la substance qui les fournit n'est pas pure, que la fin du processus d'autoxydation de l'acide sylvique donne lieu à une déshydratation ou à une condensation. C'est à cette même cause qu'il faut vraisemblablement attribuer aussi ce fait, que les acides résiniques oxydés deviennent insolubles dans l'éther et dans l'alcool.

XV. Oxydation de l'acide sylvique par le permanganate de potassium

D'après la règle établie par Hazura (73), les acides gras non saturés, traités par le permanganate en liqueur alcaline, fixent deux groupes hydroxyles pour chaque double liaison. Par exemple, l'acide linolique $C^{18}H^{32}O^{2}$, qui contient deux doubles liaisons comme l'acide sylvique, fournit ainsi un acide tétraoxystéarique de formule $C^{18}H^{32}(OH)^{4}O^{2}$, l'acide sativique.

Si, comme il est très probable, l'acide sylvique suit la même règle, la colophane doit fournir de même un acide tétrahydroxysylvique $C^{20}H^{30}(OH)^{4}O^{2}$, correspondant à la formule de constitution suivante :

```
              C(OH). COOH                C(OH). CH³

H. OH. C —/‾‾\— CH ———————— HC —/‾‾\— CH. OH
   H³C —\__/— CH ———————— HC —\__/— CH²

             CH                         CH
             |                          |
            C³H⁷                       C³H⁷
```

Pour ce qui est des propriétés de cet acide, on doit penser d'abord qu'il est insoluble dans l'éther de pétrole (74). En outre, l'étude faite plus haut (v. chap. XII et XIII) de l'acide quinique permet de penser que l'acide tétrahydroxysylvique doit avoir, lui aussi, un indice d'éther et un indice d'iode très faible. Enfin, le poids moléculaire de cet acide étant 370, le calcul fournit pour son indice d'acide la valeur 151,3.

L'acide sylvique a déjà été étudié deux fois au point de vue de son action sur le permanganate de potassium. Tandis que Emmerling (13) n'a obtenu, comme produits de la réaction, que des acides carbonique, formique et acétique, Mach (23) a observé la formation d'une poudre blanche amorphe, pour laquelle, la combustion conduit à la formule $C^{10}H^{16}O^{3}$, et qui a été considérée dès lors comme un acide cétonique.

Si l'on double la formule précédente, on obtient seulement $C^{20}H^{32}O^{6}$ au lieu de $C^{20}H^{34}O^{6}$. On doit penser d'après cela que le produit d'oxydation de Mach était mélangé d'une substance de composition analogue, également insoluble dans l'éther de pétrole, mais moins riche en hydrogène. Tel serait, en particulier, le bisuperoxyde $C^{20}H^{30}O^{6}$, dont le mélange par parties égales avec l'acide tétrahydroxysylvique $C^{20}H^{34}O^{6}$ donnerait la composition moyenne $C^{20}H^{32}O^{6}$ ou $C^{10}H^{16}O^{3}$ trouvée par Mach.

En fait, il paraît difficile d'éviter que l'oxydation de l'acide sylvique par la solution de caméléon ne soit accompagnée d'un phénomène d'autoxydation. Comme je l'ai constaté autrefois à plusieurs reprises, ce phénomène n'existe qu'à un bien plus faible degré dans le cas des acides gras non saturés ; et pourtant on peut facilement, dans ce cas, séparer les produits amorphes de l'autoxydation des produits cristallisés que donne l'oxydation par le permanganate. Dans le cas de l'acide sylvique, cette séparation est difficile, parce que, selon toute apparence, l'acide tétrahydroxysylvique est aussi amorphe. Mach purifiait son acide présumé cétonique par des dissolutions répétées dans l'éther, suivies de précipitations par l'éther de pétrole. Dans ces conditions, comme on l'a vu au chapitre XIV, expérience 1, le bisuperoxyde $C^{20}H^{30}O^{6}$ est en majeure partie précipité, ce qui tend encore à faire présumer que Mach a eu entre les mains un mélange de bisuperoxyde et d'acide tétrahydroxysylvique.

Les résultats des deux expériences ci-après concordent également avec cette hypothèse.

1° 5 grammes de colophane ont été débarrassés à la manière habituelle, d'acides résiniques oxydés et de matière insaponifiable. La solution neutre, aqueuse-alcoolique, du sylvate de sodium fut amenée, par addition d'eau, à un volume d'environ 300 centimètres cubes ; on ajouta à cette solution 1 gramme de soude caustique, puis 5 grammes de permanganate de potassium en solution aqueuse. Après un long repos, le bioxyde de manganèse formé fut séparé par filtration, et on élimina l'acide sylvique non oxydé par agitation, dans un entonnoir à séparation, avec de l'éther de pétrole et de l'acide chlorhydrique. Le produit d'oxydation se sépara dans ces conditions sous forme de flocons blancs. Il fut dissous dans l'éther, et la solution, débarrassée par filtration d'un léger résidu insoluble, fut évaporée et fournit un résidu que l'on dessécha à 110°-115°. A cette température, sans être tout à fait liquide, il était mou, et donnait par refroidissement une masse jaune, poreuse et cassante. Cette masse a donné à l'analyse :

Indice d'acide	164,8
Indice de saponification	194,6
Indice d'iode	42,8

(73) Hazura. — *Zeit. f. angewandte chemie*, année 1888, p. 313.
(74) Voir Fahrion. — *Chem. zeitung*, année 1893, p. 610.

L'indice d'acide est notablement plus haut que celui (151,3) de l'acide tétrahydroxysylvique, et les indices d'iode et d'éther sont assez forts, au lieu d'être minimes. De plus, la solution alcoolique de ce produit d'oxydation n'est que partiellement précipitable par le chlorure de baryum, ce qui semble indiquer aussi la présence de produits d'autoxydation. La même conclusion est rendue encore plus vraisemblable par l'expérience suivante, dont les conditions sont analogues à celles de l'essai de Mach.

2° 10 grammes de colophane finement pulvérisée ont été traités par l'éther de pétrole froid, et la solution filtrée a été agitée avec 500 centimètres cubes d'une lessive aqueuse de soude à 2 %, qui s'empare de l'acide sylvique seul (en négligeant la petite quantité d'acides oxysylviques solubles dans l'éther de pétrole). La solution obtenue fut traitée à froid par 500 centimètres cubes d'une solution de permanganate à 2 % ; après agitation, le tout fut abandonné au repos pendant une nuit. On filtra alors, et le filtrat fut agité dans un entonnoir à séparation avec de l'éther de pétrole et de l'acide chlorhydrique. Le produit d'oxydation se sépara alors en flocons faiblement colorés en jaune, se rassemblant facilement, ceux-ci furent traités encore une fois par l'éther de pétrole froid, puis dissous dans l'alcool ; cette solution fut traitée par un excès de lessive aqueuse de soude, et abandonnée au repos pendant 48 heures sous une couche d'éther de pétrole On dilua ensuite avec de l'eau, et l'on agita avec de l'acide chlorhydrique. L'éther de pétrole abandonna dans ces conditions environ 1 gramme de résidu, que l'on rendit de nouveau insoluble dans l'éther de pétrole par un chauffage de plusieurs heures à 110°-115°. On peut conclure de là que le produit de l'oxydation par le permanganate contenait des superoxydes, qui par saponification ont été partiellement transformés en acides oxysylviques solubles dans l'éther de pétrole.

Le produit d'oxydation que la saponification ne rend pas soluble dans l'éther de pétrole se sépare nettement, par l'action d'un acide, sous forme d'une huile lourde brun clair. Par redissolution dans l'éther, et reprécipitation par l'éther de pétrole, il reste encore huileux. Au contraire, séché à 110°-115° il devient dur et cassant. Comme il contient sans doute encore le superoxyde $C^{20}H^{30}O^6$ ou ses dérivés, son étude n'a pas été poussée plus loin.

XVI. Conclusion.

Bien que mes expériences n'aient porté que sur une seule sorte de colophane, je crois pouvoir généraliser ainsi qu'il suit les résultats obtenus.

1° La colophane d'Amérique est formée en réalité d'acide sylvique $C^{20}H^{30}O^2$. La formule $C^{19}H^{28}O^2$, adoptée par Mach pour l'acide abiétique, est fausse.

2° L'acide sylvique existe dans la colophane sous forme d'une modification amorphe que des traitements par l'alcool aqueux ou par le gaz chlorhydrique (passant dans sa solution alcoolique) transforment en modification cristallisée, à point de fusion notablement plus élevé. Cette dernière est vraisemblablement un mélange de plusieurs isomères de structure. Par un long séjour à température élevée, elle repasse à l'état de modification amorphe ;

3° A cause des deux doubles liaisons qu'il contient, l'acide sylvique est, sous forme de sels plus encore qu'à l'état libre, fortement autoxydable. Son autoxydation se produit d'une façon telle, que les deux doubles liaisons se rompent successivement, et qu'à la place de chacune d'elles se fixe par addition une molécule d'oxygène. Il se forme ainsi deux corps insolubles dans l'éther de pétrole, les superoxydes $C^{20}H^{30}O^4$ et $C^{20}H^{30}O^6$, qui se transforment facilement en acide oxysylviques solubles dans l'éther de pétrole, $C^{20}H^{29}(OH)O^3$ et $C^{20}H^{28}(OH)^2O^4$. Ces deux sortes de produits d'autoxydation existent dans la colophane en quantité variable, ce qui explique les différences de composition des différents échantillons de colophane ;

4° Les acides oxysylviques solubles dans l'éther de pétrole ne sont pas les produits finaux de l'autoxydation de la colophane. L'acide dioxysylvique a une tendance marquée à fixer encore une nouvelle molécule d'oxygène pour donner de nouveau un superoxyde insoluble dans l'éther de pétrole, et l'acide tétraoxysylvique donne aussi, avec élimination d'eau, quand l'autoxydation se poursuit, des combinaisons insolubles dans l'éther de pétrole dont la nature n'a point été encore élucidée ;

5° Ces réactions d'oxydation sont accompagnées par des réactions secondaires, des décompositions, dont les produits sont principalement des substances solubles dans l'éther de pétrole, neutres, insaponifiables, partiellement volatiles sous l'action de la chaleur, qui se retrouvent également dans la colophane ;

6° Enfin la colophane contient encore une petite quantité d'un corps soluble dans l'éther de pétrole, neutre, mais saponifiable, vraisemblablement un anhydride d'acide ;

7° Quand on oxyde l'acide sylvique en liqueur alcaline par le permanganate de potassium, il se produit vraisemblablement, en même temps que des quantités notables de produits d'autoxydation, de l'acide tétrahydroxysylvique $C^{20}H^{30}(OH)^4O^2$.

Si l'on veut utiliser ces résultats pour l'analyse de la colophane au point de vue commercial, il faut tout d'abord se demander si sa grande oxydabilité est une qualité, ou non. Dans la plupart des cas, il faut répondre affirmativement, notamment en ce qui concerne le principal des emplois de la colophane, l'industrie des laques et vernis, car la siccativité de ces produits repose presque exclusivement sur des réactions d'autoxydation.

Cela étant, une bonne colophane devra avoir un indice d'acide assez élevé, c'est-à-dire assez voisin de celui de l'acide sylvique pur (185°,4) ; au contraire son indice d'éther, et sa teneur en matières insolubles dans l'éther de pétrole, ou en matières insaponifiables, devront être aussi faibles que possible. Ces conditions sont généralement concordantes ; elles sont d'autant mieux réalisées dans une colophane que sa couleur est plus claire.

Je considère comme très vraisemblable que l'autoxydation des acides gras non saturés, au moins dans ses grandes lignes, se comporte comme celle de l'acide sylvique. Cependant je n'ai pu constater jusqu'à présent, dans l'autoxydation de ces corps, que la formation de produits insolubles dans l'éther

de pétrole (superoxydes), sans production de matières insaponifiables ; mais il est possible que, sur certains points particuliers, divers acides non saturés puissent se comporter de façons différentes. Il faut remarquer en outre que la colophane, ne contenant qu'un seul acide, (doit naturellement donner lieu à des phénomènes plus simples que les huiles siccatives ou les huiles de poisson, qui, à côté d'acides non saturés, contiennent aussi des acides saturés combinés à de la glycérine.

Maintenant que je crois avoir, par l'exemple de l'acide sylvique, éclairé, au moins dans leurs grandes lignes, les phénomènes d'autoxydation que présentent les acides non saturés, il y aurait lieu d'étudier de même les points encore obscurs qui subsistent dans d'autres réactions d'autoxydation, principalement dans la dessiccation de l'huile de lin. Je me réserve de revenir ultérieurement sur cette question.

Note additionnelle sur l'étude de la colophane

Par le Dr W. Fahrion

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, année 1901, p. 1253 ; 10 décembre 1901)

Dans le numéro du 16 novembre de la « Chemiker-Zeitung » [1], Weigel fait remarquer que l'acide cristallisé $C^{13}H^{20}O^2$, qu'il a extrait, avec Tschirch [2], de la térébenthine de Strasbourg, a été nommé par eux acide abiénique et non acide abiétique. Le travail en question n'est venu à ma connaissance que par les résumés qui en ont été faits, notamment par celui de Dieterich [3], auquel je dois laisser la responsabilité de cette erreur. D'ailleurs, elle ne me surprend pas, car depuis longtemps déjà Cailliot [4] avait extrait un acide cristallisé de la térébenthine de Strasbourg et l'avait nommé acide abiétique.

Puisque Tschirch et Weigel n'ont pas, comme je l'avais prétendu [5], employé à tort le nom d'acide abiétique, je ne vois pas d'empêchement à ce que l'on conserve cette très ancienne dénomination pour l'acide résinique de la colophane. Mais d'un autre côté le nom d'acide sylvique a aussi sa raison d'être ; j'ai montré que le soi-disant acide abiétique de Mach ($C^{19}H^{28}O^2$) est identique avec l'acide sylvique, que l'on a décrit autrefois avec la formule $C^{20}H^{30}O^2$.

Je profite de cette occasion pour signaler une nouvelle donnée bibliographique sur la colophane, que j'avais omise. Il est dit dans un travail de Benedikt [6] que, après élimination de l'essence de térébenthine, la colophane est encore chauffée longtemps, jusqu'à ce qu'elle soit devenue complètement amorphe. Plus la substance cristallisée est détruite, plus la colophane est transparente et appréciée. Les meilleures sortes sont tout à fait exemptes de cristaux ; les qualités inférieures en laissent voir quelques uns sous le microscope. Ceci est bien d'accord avec ce que j'ai dit sur la transformation de l'acide sylvique cristallisé en acide sylvique amorphe [7].

Deuxième note additionnelle sur l'étude de la colophane

Par le Dr W. Fahrion

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1902, p. 83 ; 28 janvier 1902)

. . . .

J'ai reçu une réclamation du professeur W. Schkateloff, de Nowo-Alexandria, qui m'a communiqué par une lettre privée ses travaux sur la colophane. Je regrette de n'avoir pas connu ces travaux, mais je puis dire pour ma décharge qu'ils n'ont pas été cités non plus, ni par Mach, ni par Tschirch. Il s'agit de trois publications dont la première remonte à l'année 1888 : un extrait de celle-ci figure dans les Berichte de Berlin (Ref. 1888, p. 615). Elle est relative à l'étude de la térébenthine russe du Pinus sylvestris : par l'alcool dilué, Schkateloff en a extrait un acide cristallin correspondant à la formule $C^{40}H^{58}O^5$, fondant à 143°, et possédant (en solution alcoolique) un pouvoir rotatoire de $\alpha_j = -73°,59$. Un courant de gaz chlorhydrique dans la solution alcoolique fournit un nouvel acide de même composition, formé de cristaux triangulaires fondant à 159°-160°, et dont le pouvoir rotatoire est de — 92°,58. Mais les sels et l'éther éthylique de ces acides correspondent à la formule $C^{20}H^{30}O^3$, de sorte que Schkateloff considère les deux acides $C^{40}H^{58}O^5$ comme des anhydrides incomplets :

$$2\,C^{20}H^{30}O^3 = C^{40}H^{58}O^5 + H^2O.$$

tous les deux ont une grande tendance à se résinifier, phénomène que Schkateloff explique par une oxydation avec élimination d'eau.

Les deux autres travaux de Schkateloff « sur l'identité de l'acide abiétique avec un isomère de l'acide sylvique » (discussion des conclusions de Mach) et « sur les résines des Conifères et leurs propriétés optiques », ne paraissent pas avoir été mentionnés dans la littérature chimique allemande. Comme je ne suis pas en état de les traduire (ils sont en russe), M. Schkateloff m'a fait l'amitié de m'en faire connaître brièvement le contenu par lettre. En voici le résumé :

Les résines de tous les conifères usuels (Pinus maritima, P. sylvestris, P. larix, P. cembra, P. strobus, Abies excelsa, et vraisemblablement aussi P. australis et P. palustris), comme toutes les résines

(1) Weigel. — *Chem. Zeitung*, année 1901, p. 1065
(2) Tschirch Weigel. — *Arch. Pharm.*, t. **238**, pp. 387 et 411.
(3) Dieterich. — *Chem. Revue*, année 1901, p. 118.
(4) Cailliot. — *Journ. de Pharm*, t. **16**, p. 436 ; 1830.
(5) Voir le mémoire précédent (introduction et chapitre VIII)
(6) *Realencykl. der Ges. Pharm*, année 1887, p. 225. Voir aussi *Zeit. f. angewandte Chemie*, année 1896, p. 429.
(7) Voir le mémoire précédent (chapitre X).

commerciales (térébenthine française ou galipot, térébenthines d'Amérique, d'Allemagne, de Russie), sont constituées principalement, à l'état frais, par de l'anhydride sylvique, qui peut exister sous trois modifications isomériques. La première qui fond à 143°, est en bouillie cristalline ou en croûtes, paraissant, au microscope, formée de lamelles ; elle existe dans la plupart des résines comme dans les colophanes claires. La seconde, fondant à 159-160°, cristallise particulièrement bien en présence d'acides minéraux : on la trouve dans la résine du Pinus cembra. La troisième se forme aux dépens des deux premières par distillation. Elle fond encore plus haut que la seconde, cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides ; elle est optiquement inactive, on dextrogyre dans certaines circonstances. C'est vraisemblablement cet acide que Laurent (1), Kelbe (2) et Valente (3) on eut entre les mains.

Vu leur très grande oxydabilité, ces trois acides ne peuvent être conservés qu'en vases clos ou mieux en tubes scellés. En fixant de l'oxygène, ils augmentent de poids et deviennent jaunes, alors qu'ils étaient primitivement incolores. Par fusion, ils se boursouflent fortement, et perdent de l'eau, en laissant une colophane jaune foncé facilement fusible. Toutes les résines jaunes, comme le galipot, et toutes les colophanes foncées contiennent plus ou moins d'un produit d'oxydation de ces acides, produit que Schkateloff nomme acide pinique, d'après Unverdorben, qui avait employé cette expression pour désigner la partie non cristallisable de la colophane.

Schkateloff estime que tous les résultats analytiques qui ont été publiés jusqu'à présent concordent bien avec ses formules, $C^{20}H^{30}O^{3}$ pour l'acide sylvique et $C^{40}H^{58}O^{5}$ pour son anhydride ; il pense aussi qu'il en est de même pour les poids moléculaires que j'ai observés (313,5 et 313,9) ; calculé pour $C^{20}H^{30}O^{3}$, 318 ; pour $C^{20}H^{30}O^{2}$, 302), et pour nos indices d'acide (181,6 et 182,6 ; calculé pour $C^{40}H^{58}O^{5}$, 181,2 ; pour $C^{20}H^{30}O^{2}$, 185,4). Mais il faut remarquer que les substances, qui m'ont fourni les quatre nombres qui précèdent, n'étaient pas pures, mais contenaient des produits d'autoxydation Il présume qu'il devrait en être de même pour les substances analysées par Schkateloff. Par exemple, il a préparé l'ensemble de ses sels et son éther éthylique à partir du sel de sodium, obtenu par ébullition de la solution alcoolique d'acide sylvique avec du carbonate de soude. Or il résulte de mes expériences que, dans une telle opération, l'oxydation est inévitable. Schkateloff trouve pour l'indice d'iode de son acide des valeurs variant de 154,4 à 160, et en conclut que l'on a : $C^{40}H^{58}O^{5} + 8\,I$, tandis que le même résultat concorde avec mon hypothèse de deux doubles liaisons dans la molécule $C^{20}H^{30}O^{2}$. Schkateloff n'a pas fait de détermination du poids moléculaire. Il croit cependant pouvoir faire concorder ses conclusions avec les données de Mach (poids moléculaire 301), grâce à l'hypothèse que l'anhydride incomplet $C^{40}H^{58}O^{5}$ correspond peut-être à la formule $C^{20}H^{28}O^{2} + 1/2\,H^{2}O$ (poids moléculaire 309). Cette hypothèse me paraît assez arbitraire, et me confirme dans l'opinion que Schkateloff n'a eu lui aussi entre les mains que des acides en $C^{20}H^{30}O^{2}$.

Mais d'autre part l'opinion de Schkateloff, d'après laquelle tous les acides existant dans les résines de conifères sont des isomères de l'acide sylvique, me paraît très plausible. La question de savoir si les acides cristallisables que fournit la colophane ne sont pas un mélange d'isomères distincts, me paraît devoir rester ouverte, car d'une part les acides de Baeyer, qui contiennent des groupes carboxyle associés à des noyaux benzéniques partiellement hydrogénés, possèdent une forte tendance à des transpositions moléculaires et d'autre part les données relatives aux points de fusion présentent d'extraordinaires divergences. En outre, l'hypothèse en question a pour elle ce fait, que Vesterberg, traitant l'acide dextropimarique par l'acide chlorhydrique, a obtenu un acide qui est « peut être » l'acide sylvique, de même que Ducommun a obtenu dans la résine du tronc du Pinus sylvestris de l'acide pimarique et dans la résine des racines de l'acide abiétique. Il me paraît douteux d'ailleurs que le nombre des isomères doive être réduit à trois. Des essais effectués dans ce sens présenteraient un grand intérêt, car ils pourraient conduire à la transformation de l'acide sylvique en essence de térébenthine. Mais ces essais m'écarteraient trop de la voie que je me suis tracée, et je dois laisser à d'autres le soin de les effectuer.

Recherches expérimentales sur la formation de l'écoulement résineux chez quelques Abiétinées

Par **MM. A. Tschirch et E. Faber**

(*Archiv. der Pharm.*, t. CCXXXIX, p. 249-257 ; mars 1901)

La question de la formation de l'écoulement résineux dans les conifères de nos forêts n'étant pas encore résolue, nous avons entrepris, dans le présent travail, de contribuer à son étude.

H. Mayr (4) a publié un travail très circonstancié sur la formation et la répartition des organes de sécrétion du pin et du mélèze. Mais comme il ne considère que les conditions normales, nous n'avons pu tenir compte de ce travail que lorsque nos recherches nous ont conduits à étudier également les conditions normales. Dans un autre travail (5), le même auteur mentionne l'apparition de canaux résinifères anormaux chez les conifères.

---

(1) *Ann. Chim. Phys*, t. **72**, p. 399 ; acide pyromarique, obtenu par distillation dans le vide de l'acide pimarique, et ayant même formule $C^{20}H^{30}O^{2}$. Cailliot a eu aussi entre les mains un acide pyromarique, qui est d'après Vesterberg un mélange d'acides dextro et lœvopimariques, correspondant encore à la formule $C^{20}H^{30}O^{2}$.

(2) *Berichte*, année 1880, p. 888 : Acide abiétique, préparé à partir de l'huile de résine, formule $C^{44}H^{64}O^{5}$ et point de fusion 165°, en concordance avec les résultats de Maly.

(3) *Berichte*, année 1885, Ref. p. 190 ; acide sylvique, extrait de la colophane par l'alcool aqueux, formule $C^{20}H^{30}O^{2}$, point de fusion 146-148°. Valente a déjà indiqué que l'acide $C^{44}H^{64}O^{5}$ de Maly n'existe pas.

(4) H. Mayr. — *Entstehung und Verteilung der Sekretionsorgane der Fichte und Lärche. Bot. Centralblatt*, t. XX, 1884. — (5) H. Mayr. — *Das Harz der Nadelhölzer*, Berlin 1894, p. 38.

« Le nombre des canaux résineux, dit-il, comme la présence même de ces canaux, peuvent être anormaux. On trouve, certaines années, un nombre anormal de canaux à résine chez tous les conifères ayant de ces canaux. Tandis que par exemple une couche ligneuse annuelle en a un très petit nombre, une autre au contraire en a une très grande quantité. Il y a même des sections transversales dans lesquelles les canaux à résine d'une même couche annuelle sont tellement rapprochés les uns des autres que les rayons médullaires semblent seuls les séparer... Je ne peux expliquer ce qui provoque le nombre anormal des canaux résinifères. L'apparition de canaux à résine peut être aussi anormale dans les bois où d'ordinaire ces canaux manquent, c'est-à-dire le sapin et le pin Tsuga. Ces canaux sont plus courts que les canaux des autres qualités de bois, mais de la même structure. Beaucoup de sections transversales de sapins et de Tsugas plusieurs fois centenaires ne présentent aucun canal résinifère; d'autres arbres présentent plusieurs fois dans leur vie des couches ligneuses à canaux anormaux. La cause qui provoque la formation de quantités anormales de résine, au point que l'élimination de cette matière semble nécessiter des canaux, est encore inconnue. »

Frank [1] mentionne que, après une blessure, il se forme des réservoirs à résine dont la formation n'a pas encore été étudiée.

P. Nottberg [2] constate la formation de canaux résineux pathologiques en grand nombre comme phénomène accompagnant régulièrement les blessures chez quelques Abiétinées (Cf. aussi Tschirch et Nottberg, *Archiv. de pharm.* 1897, fascicule 4).

Dans le cours de son travail, il exprime à plusieurs reprises l'idée que l'écorce aussi pourrait prendre part à la formation de l'écoulement résineux et de tumeurs (accumulations) résineuses. Mais comme l'étude de ces particularités était en dehors de la tâche entreprise par lui, il n'a pas insisté davantage sur cette question.

C'est à ce point que commence notre travail.

Nous avons à répondre avant tout à deux questions :

1° Quelle est l'origine de la quantité considérable de baume résineux secrété par les blessures des branches ou des troncs de conifères;

2° Quel est le rôle de l'écorce dans cette sécrétion de la résine.

D'après les recherches de Tschirch et Nottberg (*loc. cit.*), la formation d'un dépôt de résine prend toujours naissance dans le cambium, tandis qu'un parenchyme pathologique à parois minces se forme à la place des trachéides naturelles.

Des éléments parenchymatiques suivent ensuite vers l'extérieur, mais leurs membranes sont uniformément grossies et simplement pointillées. Les cellules grossies, de même que celles qui ne sont pas épaissies, contiennent de la résine; leurs membranes se dissolvent et s'engorgent.

Les dépôts de résine ne peuvent produire d'écoulement résineux, car ils n'ont pas d'issue. L'histoire de leur formation et de leur développement ne peut, par conséquent, résoudre la question de la formation de l'écoulement résineux.

Nous avons choisi, pour nos recherches sur l'écoulement résineux, les quatre sortes d'Abiétinées les plus fréquentes dans nos forêts.

Ce sont :

1° Abies pectinata DC. Le sapin.

2° Picea vulgaris Link. Le pin.

3° Pinus sylvestris L. Le pin sylvestre.

4° Larix europœa DC. Le mélèze.

Nous avons été en outre particulièrement conduits à choisir ces variétés par cette considération que le Pinus silvestris fournit la térébenthine allemande ou finlandaise; l'Abies pectinata des Vosges, la térébenthine dite de Strasbourg, liquide assez clair qui s'obtient par l'incision des grosses poches résineuses qui se présentent d'une façon normale dans l'écorce. Le Larix europœa sert principalement dans le Tyrol méridional à la préparation de la térébenthine de Venise; le tronc est mis en perce et le trou ainsi percé est fermé par un bouchon. Enfin le Picea vulgaris fournit la térébenthine du Jura.

La térébenthine de Strasbourg est une sécrétion physiologique, car elle ne provient que des canaux à résine normaux de l'écorce de l'Abies pect., canaux qui sont souvent élargis en forme de tumeurs. Par contre, la térébenthine du mélèze, celle du Jura (*Picea vulg.*), ainsi que les térébenthines allemande et finlandaise sont des mélanges de sécrétions physiologiques et pathologiques. La première, la sécrétion physiologique, coule immédiatement après la blessure, des réservoirs à résine normaux du bois, et s'il existe aussi des réservoirs dans l'écorce, c'est-à-dire s'ils n'ont pas été mis hors de fonction par la formation de l'écorce, elle coule aussi de l'écorce. C'est ce que nous appelons l'écoulement résineux *primaire*, le distinguant de l'écoulement *secondaire*, qui survient seulement lorsque, par suite de la blessure, de nombreux canaux pathologiques ont été produits dans le bois nouveau en formation.

Pour étudier l'écoulement résineux, nous avons exécuté, pendant les années 1899 et 1900, plus de 400 blessures de différentes sortes, qui se répartirent sur à peu près 60 arbres, pris en grande partie dans la pépinière (située au nord de la ville de Berne) que l'administration forestière municipale de Berne avait très gracieusement mise à notre disposition.

Ce sont les suivantes :

1° *Blessures superficielles.* — Couper et enlever l'écorce extérieure dans une direction tangente au tronc, sans atteindre le cambium;

2° *Blessures par brûlure.* — Meurtrissure de la zone de cambium par la chaleur d'une flamme, sans atteindre l'écorce par l'extérieur;

3° *Blessures annulaires.* — Enlèvement d'un anneau d'écorce de un centimètre à peu près de largeur;

(1) Frank. — *Die Krankheiten der Pflanzen*, Breslau 1896.
(2) P. Nottberg. — *Experimental-Untersuchen über die Entstehung der Harzgallen*, etc., Bern 1897.

4° *Blessures percées et piqûres.* — Percement d'une branche avec une vrille ou une pointe ;

5° *Blessures en forme de fenêtre.* — Enlèvement d'un morceau d'écorce triangulaire ou rectangulaire par une coupure avec un couteau bien tranchant ;

6° *Blessures en entaille.* — Enlèvement d'un morceau d'écorce et d'une partie de l'aubier qui se trouve dessous ;

7° *Choc d'une branche* avec un marteau en bois qui mutile l'écorce ;

8° *Râcler l'écorce* avec une lime grossière ;

9° *Brisures.* — Rompre des branches et briser les branches qui se trouvent autour de la brisure primitive ;

10° *Incision pénétrante* perpendiculaire à l'axe de la branche.

Les blessures produites par des vrilles ou des pointes, ainsi que les brisures, les entailles et les incisions pénétrantes atteignent à la fois l'écorce et le bois ; les autres n'atteignent en général que l'écorce.

Les blessures obtenues par le choc (écrasement), par la lime (raclement), ont un bord lacéré irrégulier ; les autres, produites par incision, ont un bord lisse.

Chaque blessure était munie d'une étiquette à numéro, et les numéros ainsi que les indications nécessaires étaient inscrits dans un carnet. Après quelque temps, les branches blessées furent sciées et soumises à des recherches macroscopiques et microscopiques.

Dans ce but, on a coupé les branches, quelques-unes transversalement, les autres suivant leur longueur. Nous avons aussi, dans bien des cas, soumis à nos recherches des coupures longitudinales faites tangentiellement.

Comme nous avons pu l'observer sur des milliers de sections, les suites de blessures sont toujours essentiellement les mêmes dans tous les cas ; toutefois les différentes variétés d'arbres se comportent un peu différemment pour le même genre de blessure.

Les blessures les plus graves étaient, dans tous les cas, celles produites par les brûlures, parce qu'elles avaient presque toujours pour résultat la mort de la branche brûlée. Les blessures les moins graves sont toujours les incisions transversales qui, grâce à leur bord lisse, se guérissent vite et facilement.

Le mélèze est le plus sensible aux blessures. C'est lui qui a occasionné le plus de pertes, par la mort des branches blessées.

L'*écoulement résineux primaire* manque la plupart du temps dans les branches blessées de l'Abies, parce que les canaux de l'écorce et leurs évasements chez les branches jeunes, que nous avons en général utilisées pour nos expériences, sont encore relativement étroits, contiennent peu de résine, et que le bois ne possède pas de canaux à résine. Le picea, le larix et le pinus ont au contraire un écoulement primaire considérable, dont les canaux normaux du bois forment la source principale.

L'écoulement secondaire se présente dans les quatre variétés, pourvu que l'on laisse les branches blessées sur l'arbre assez longtemps après leur blessure. C'est sur le sapin, qui n'a pas d'écoulement primaire du bois, que l'on peut le mieux étudier les commencements de l'écoulement secondaire. Si on observe une branche de sapin blessée dans le fort de l'été, par exemple au milieu de juillet, on voit, environ trois ou quatre semaines après, les premières gouttelettes de baume résineux suinter entre le bois et l'écorce. Ce temps est donc nécessaire à l'arbre pour provoquer, dans le voisinage de la blessure, les transformations pathologiques, déjà indiquées plus haut, qui donnent naissance à l'écoulement résineux secondaire. Ces gouttelettes grossissent peu à peu, se réunissent et peuvent, suivant les circonstances, couvrir toute la blessure.

D'où vient cet écoulement résineux secondaire, quelquefois extraordinairement considérable, qui recouvre la blessure et qui forme des masses parfois énormes de baume coulant de l'arbre ? Cette question serait, d'après ce qui précède, en partie résolue.

En examinant les branches au microscope des semaines et des mois après les avoir blessées, on reconnaît la formation d'un nombre extraordinaire de canaux résineux pathologiques, qui se trouvent dans le tissu ligneux (secondaire) anormal, formé par la suite de l'irritation de la blessure, après le moment où elle a été faite. Tschirch et Nottberg (*loc. cit.*) ont donné à ce tissu le nom de parenchymetracheïdal. Il est formé à la place des tracheïdes ordinaires et se compose de cellules plus ou moins isodiamétriques. Ces cellules ont à l'origine des parois tendres, mais qui deviennent bientôt ligneuses et, ce qui est particulièrement caractéristique, possèdent des mouchetures simples. A mesure que l'on s'éloigne de la blessure, ce parenchyme tracheïdal redevient, en passant par toutes les gradations, le tracheïde normal. Les canaux résineux pathologiques (considérés sur une coupe transversale) sont en groupes ou lignes tangentielles, très rapprochés les uns des autres et reliés par des anastomoses latéraux, de sorte qu'ils forment un grand réseau communiquant. Comme ils pénètrent, par leur extrémité ouverte, dans la blessure, l'explication du flux résineux se fait d'elle-même.

Les premiers canaux pathologiques paraissent, en été, de 14 à 20 jours après le moment de la blessure. Par l'étude de jeunes branches d'âges différents, on a pu acquérir la certitude que la formation de ces canaux pathologiques se produit toujours par voie schizogène. Déjà les canaux les plus jeunes sont remplis de sécrétion formée, autant que nous avons pu l'observer, en tout cas dans le canal, et même, très probablement, dans une des cellules détruites, de la couche résinogène supérieure. D'après les procédés décrits par Tschirch [1] (enlèvement successif du baume résineux par un traitement répété de l'incision avec de l'alcool de concentrations variées), on est parvenu, dans quelques cas, à rendre cette couche visible. Elle est extrêmement tendre et très fragile et, par conséquent, on ne peut la reconnaître qu'en opérant avec précaution. Les cellules des canaux résineux étaient toujours pleines de plasma, mais libres de sécrétion. Les phénomènes que nous venons de décrire se produisent à la suite de toute blessure, pourvu que le cambium soit atteint ou détruit et que la branche étudiée ne soit pas

(1) A. Tschirch. — *Die Harze und die Harzbehälter*, Leipzig, 1900.

morte immédiatement après l'opération ; ils sont parfaitement analogues dans les quatre variétés d'arbres.

Il ne se présente dans l'écorce, du moins d'après nos observations, aucun changement pathologique, et en particulier il n'y a jamais formation de réservoirs pathologiques de sécrétion qui puissent avoir une influence quelconque sur l'écoulement résineux secondaire.

L'écoulement secondaire résineux tire donc uniquement son origine de l'énorme quantité de canaux résineux pathologiques qui se forment après que l'on a blessé le bois en formation.

La quantité de la sécrétion dépend de la grandeur de la blessure, parce que dans les grandes blessures une grande surface est exposée à l'irritation et que, par suite, un plus grand nombre de canaux pathologiques sont formés et produisent une plus grande quantité de baume résineux que les petites blessures, dont la surface blessée et excitée est restreinte.

Il est d'une observation tout à fait générale que la plus grande quantité de la sécrétion coule toujours du bord supérieur de la blessure. Il faut donc que l'excitation due à la blessure se soit exercée plus intensivement sur le bord supérieur que sur le bord inférieur. En effet, l'observation à la loupe d'une branche incisée montre que les canaux pathologiques sont beaucoup plus longs dans la partie inférieure de la blessure. De plus, les canaux résineux se vident plus facilement vers le bas que vers le haut. La limite de l'irritation produite par la blessure, limite au-delà de laquelle les transformations pathologiques ne sont plus perceptibles, se trouve en moyenne à six centimètres au-dessus de la blessure, à deux centimètres et demi au-dessous. Il se présente toutefois des cas où ces chiffres sont dépassés de plus du double.

La résinification des éléments ligneux se remarque partout où la blessure a atteint aussi le corps du bois. Elle se produit aussi dans toutes les blessures provoquées par une brûlure, probablement parce que, dans un cas comme dans l'autre, la membrane cellulaire est complètement desséchée, de sorte que la résine écoulée y pénètre sans obstacle.

La supposition de Nottberg (*loc cit*), de la participation de l'écorce à la formation du flux résineux, ne s'est pas trouvée confirmée.

Les poches de résine, que l'on trouve dans l'écorce des Abiétinées, ont pris naissance de la façon suivante : L'écorce morte se déchire, et la cavité ainsi formée s'emplit de baume résineux venant de l'extérieur, qui se durcit à l'intérieur. Le fait que toutes les cavités de l'écorce complètement closes ont été constamment trouvées dépourvues de sécrétion, confirme cette explication.

L'étude des branches blessées pour ainsi dire naturellement, et récoltées par nous dans la forêt a confirmé en tous points nos observations sur les blessures opérées par nous-mêmes (artificielles).

Tant que la blessure n'est pas guérie, il y a chaque année formation de *parenchyme trachéidal anormal ;* chaque année, il en résulte la formation d'innombrables canaux pathologiques qui produisent une grande quantité de baume résineux, et donnent ainsi naissance au puissant écoulement secondaire de résine, que l'on peut observer sur tant d'arbres résineux de nos forêts.

Les résultats de nos études sont les suivants :

1° *Toute blessure qui atteint le cambium donne naissance à l'écoulement résineux dans les quatre espèces d'abiétinées soumises à nos expériences ;*

2° Cet écoulement résineux se compose d'un écoulement *primaire*, se produisant immédiatement après la blessure et ne durant que peu de temps ; la sécrétion prend son origine de façon normale dans le bois et l'écorce (chez le sapin seulement dans l'écorce), et est par conséquent de nature physiologique ; et d'un écoulement *secondaire*, dont la sécrétion ne prend naissance que dans les canaux de la partie du bois nouveau qui se forme après la blessure (par suite *secondaire*), et est provoquée dans le voisinage de celle-ci par l'irritation. Cette sécrétion est donc pathologique ;

3° Les canaux pathologiques se forment par couches ; ils s'anastomosent entre eux en direction tangentielle ; ils forment de la sorte un réseau continu et pénètrent dans la blessure par leur extrémité ouverte.

4° Dans l'écorce, il ne se forme pas de réservoir à résine ; l'écorce ne peut donc participer à l'écoulement *secondaire*. Les poches résineuses de l'écorce, dont Nottberg (*loc. cit.*) fait mention, ne sont autres que des cavités formées par la déchirure mécanique de l'écorce, par suite de différences de pression. La sécrétion formée dans les canaux pathologiques du bois a coulé dans ces cavités ;

5° La sécrétion existe déjà dans les canaux les plus récents, et est en tous cas formée dans les canaux eux-mêmes, dans une des couches résinogènes qui n'est pas toujours bien visible ;

6° L'écoulement secondaire dure jusqu'à ce que la blessure soit complètement recouverte et fermée ; chaque année, de nouveaux canaux pathologiques se forment dans les parties neuves du bois ;

7° L'intensité de l'écoulement résineux secondaire, c'est-à-dire la quantité produite, dépend de la grandeur de la blessure et de la durée de l'action irritante ;

8° Lorsque la blessure est fermée, l'irritation cesse et les éléments du tissu formés dans l'anneau de cambium maintenant refermé reviennent complètement à l'état normal ;

9° Le bord supérieur de la blessure présente une plus grande irritation que la partie blessée inférieure de la branche ;

10° Par suite, des canaux longs et nombreux se forment au-dessus de la blessure ; ils sont courts et peu nombreux au-dessous ;

11° Si dans l'étude anatomique du bois d'un conifère on trouve des conduits résineux s'écartant beaucoup du nombre normal, on peut conclure avec certitude au voisinage d'une blessure qui, au moment où ces canaux se sont formés, n'était pas encore fermée. Car la formation de nombreux canaux pathologiques et en même temps l'apparition de l'écoulement résineux *secondaire* doivent toujours être considérées comme une réaction contre l'irritation d'une blessure. L'écoulement résineux a donc le caractère d'un baume cicatrisant.

Les faits qui viennent d'être brièvement exposés feront prochainement l'objet d'un mémoire plus détaillé, accompagné de plusieurs planches.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 9 mars. — Théorie générale de la translucidité. Note de M. J. Boussinesq.

— Préparation et propriétés des hydrures de rubidium et de césium. Note de M. H. Moissan.

Le rubidium et le césium donnent avec l'hydrogène des hydrures de formule RbH et CsH. Ce sont des réducteurs énergiques décomposant à la température ordinaire l'eau, l'hydrogène sulfuré, l'acide chlorhydrique. Avec l'acide sulfureux à basse température, ils donnent des hydrosulfites, avec l'acide carbonique à froid par union directe des formiates, avec l'ammoniac des amidures.

— Sur la non-conductibilité des hydrures métalliques. Note de M. H. Moissan.

Les hydrures de potassium, de sodium, de rubidium et de césium, étalés en couche épaisse dans un tube en verre traversé perpendiculairement à son axe par deux fils de platine, et scellé après avoir été ainsi préparé, ne conduisaient pas le courant électrique. Pour s'assurer que la couche d'hydrure formait une couche absolument homogène et d'une continuité parfaite, on l'a examinée au microscope. Toute la masse était absolument homogène. Un essai a été fait sur les hydrures de calcium et de lithium fondu et le courant n'a pas passé.

— Sur le mouvement des milieux vitreux, affectés de viscosité et très peu déformés. Note de M. Duhem.

— M. Dwelshauvers-Déry adresse de Liège une note qu'il vient de publier. « Sur la théorie des régulateurs des machines à vapeur. »

— M. Schlœsing fils est nommé membre de la section d'Economie rurale en remplacement de M. Dehérain, décédé.

— M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts informe l'Académie que la Société scientifique *South African Philosophical Society* a profité de la célébration du 25[e] anniversaire de sa fondation pour ériger une tablette commémorative à l'astronome français l'Abbé de la Caille, qui vint au Cap, il y a 150 ans, mesurer un arc de méridien et étudier le ciel de l'hémisphère austral.

— La comète b 1902. Note de M. A. Senonque.

— Sur une transformation d'une classe particulière de systèmes triples orthogonaux. Note de M. C. Guichard.

— Sur la déformation des surfaces. Note de M. W. de Tannenberg.

— Sur l'hyperhermitien. Note de M. Autonne.

— Rigidité des liquides. Note de M. de Metz.

— Nouveaux systèmes magnétiques pour l'étude des champs très faibles. Note de MM. Cremieu et Pender.

— Sur la convection électrique. Note de M. Vasilesco-Karpen.

— Procédé de radioscopie stéréoscopique. Note de M. Th. Guilloz.

— Sur un thermostat à chauffage et régulation électriques. Note de MM. Marie et Marquis.

— Sur le sulfate cuivreux. Note de M. Joannis.

Dans une précédente note (*C. R.*, t. XXV, p. 948), l'auteur a montré l'existence d'une combinaison de sulfate cuivreux et d'oxyde de carbone en dissolution qui présentait la propriété de se dissocier en donnant du sulfate cuivrique et une pellicule de cuivre Ce composé répond à la formule $SO^4Cu^2 2CO, H^2O$. L'azotate, le formiate et l'acétate de cuivre se combinent en solution non ammoniacale avec l'oxyde de carbone. En présence de liqueurs ammoniacales, la réduction du sulfate de cuivre est beaucoup plus facile, mais dans ces conditions c'est l'oxyde de carbone qui agit comme réducteur. Il semble donc qu'il peut exister, dans ce cas, une combinaison de sulfate cuivreux et d'ammoniac.

— Sur quelques dérivés de l'acide oxy-2-naphtoïque-1. Note de M. Bodroux.

On peut facilement, ainsi que cela a été démontré, passer des éthers oxydes du parabromophénol aux éthers oxydes correspondants de l'acide paraoxybenzoïque (*C. R.*, t. CXXXVI, p. 377). Pour vérifier la généralité de la méthode employée, les mêmes réactions ont été appliquées à quelques éthers oxydes du bromo-1-napthol-2. On a ainsi préparé un certain nombre d'acides :

1° L'acide méthyloxy-2-napthtoïque-1 $C^{10}H^6 \begin{cases} COOH \\ OCH^3 \end{cases}$ fusible à 176° ;

2° L'acide éthyloxy-2-napthtoïque-1 qui fond à 142°.

3° L'acide propyloxy-2-naphtoïque-1, point de fusion 79°.

— Sur le système nerveux du Nautile. Note de M. Gravier.

— Sur un nouveau mode de constitution de la chaîne chez une salpe nouvelle du Golfe Persique (Stephanosalpa polyzona). Note de MM. Bonnier et Charles Perez.

— Sur l'influence du sujet sur le greffon. Note de M. Leclere du Sablon.

Il résulte de cette note que les poiriers greffés sur cognassiers donnent des fruits plus gros que ceux greffés sur poirier parce que les réserves accumulées dans la tige sont plus abondantes lorsque le porte-greffe est un cognassier. En outre, la plus grande abondance de réserves de la tige provient de ce que la racine de cognassier en contient moins que celle du poirier ; on comprend donc que les réserves de la tige, plus voisines des fruits que celles de la racine, soient mieux utilisées.

— Sur le développement du *Cicer arietinum* après des sectionnements de l'embryon. Note de M. Ledoux.

La gemmule sectionnée n'est jamais régénérée ; la tige principale qui en serait née est remplacée par

deux vigoureux rameaux cotylédonaires. Les feuilles qui apparaissent sur la plante après sectionnement de l'embryon ont des formes plus simples ou intermédiaires à celles des sujets témoins. Les rameaux cotylédonaires subissent une régression très nette d'ordre morphologique et anatomique. Il est donc possible de produire, par sectionnement de l'embryon, dans les premiers nœuds, des variations de forme et de structure de l'appareil végétatif.

— Sur le nouveau genre *Protascus*. Note de M. Dangeard.

— Sur la formation des anthérozoïdes chez les Hépatiques. Note de M. S. Ikeno.

— Sur l'existence de plusieurs mouvements orogéniques successifs dans l'Oural du Nord. Note de MM. Duparc, Mrazec et Pearce.

— Sur les oxydures des Seiches. Note de M. Gessard.

— Sur la présence d'une érepsine dans les champignons Basidiomycetes. Note de MM. Delezenne et Mouton.

— Les poussières éoliennes du 22 février 1903. Note de M. Forel.

— M. Lagarde adresse une note « sur l'emploi d'un gyroscope en repos pour démontrer la rotation de la terre ».

— M. Delaurier adresse des « Recherches sur la force motrice de l'Eolipyle ».

— M. Leuchsner adresse diverses notes sur la résistance des colonnes.

Séance du 16 mars. — Sur la solidification du fluor et sur la combinaison à — 252°5 du fluor solide et de l'hydrogène liquide. Note de MM. Moissan et Dewar.

Le fluor se solidifie à une température voisine de 40° absolus et par conséquent à — 223° du thermomètre centigrade. En outre à — 252,5, température de liquéfaction de l'hydrogène, le fluor se combine encore avec ce dernier.

— Le cœur à l'état pathologique. Note de MM. Bouchard et Balthazar.

— Sur la piroplasmose bovine bacilliforme. Note de Laveran.

— Effets de la température sur les phénomènes électrocapillaires. Note de M. Gouy.

— M. Poincaré fait hommage à l'Académie d'un ouvrage intitulé : « Figures d'équilibre d'une masse fluide ».

— M. de Lapparent présente la cinquième édition de son abrégé de géologie.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance : 1° Une brochure de M. C. Turc, lieutenant de vaisseau intitulée : « Essai sur un type nouveau de navire sans tangage et sans roulis » ; 2° les deux premières livraisons du bulletin de l'Institut Pasteur.

— Sur l'état actuel de la soufrière de la Guadeloupe. Note de M. Lacroix

Les manifestations volcaniques de la Guadeloupe n'ont pas changé de nature ; l'activité des fumerolles subit des variations d'intensité et se déplace comme par le passé.

— Sur l'existence des dérivées. Note de M. Lebesgue.

— Sur les géodésiques des variétés à trois dimensions. Note de M. A. Boulanger.

— Au sujet de la théorie de la trempe de l'acier Note de M. André Lechatelier.

Les effets de la trempe paraissent devoir être uniquement considérés comme la résultante d'un écrouissage produit par les variations de volume inhérentes aux transformations qu'éprouvent les aciers, variations dont la valeur s'exagère avec la rapidité du refroidissement, en raison du coefficient de dilatation spécial que possède l'acier au-dessus de la zone de transformation.

— Propagation dans les milieux conducteurs. Note de M. Marcel Brillouin.

— Sur la cohésion électrique des mélanges de gaz. Note de M. Bouty.

— Sur la production de la radioactivité induite par l'actinium. Note de M. A. Debierne.

Il existe un rayonnement nouveau caractérisé essentiellement par la propriété de rendre radioactifs d'une façon temporaire les corps qui les frappent. Ces nouveaux rayons sont déviés dans un champ magnétique et dans un champ électrique.

— Sur la chaleur dégagée spontanément par les sels de radium. Note de MM. Curie et Laborde.

Un gramme de radium dégage une quantité de chaleur qui est de l'ordre de 100 petites calories par heure.

— Sur la combinaison de l'acide plombique et des acides organiques. Note de M. Albert Colson.

Les acides gras se combinent avec l'acide plombique normal $Pb(OH)^4$ instable en donnant naissance à des anhydrides mixtes. Il suffit pour cela de dissoudre le minium dans l'acide à froid, puis de chauffer légèrement. Il se forme un produit blanc qui, mis dans l'eau, se dédouble en acide plombique et acide gras correspondant à celui employé. On a ainsi préparé le tétracétate, le tétrapropionate et le tétrabutyrate de plomb.

— Sur la chaleur de transformation du phosphore blanc en phosphore rouge. Note de M. Giran.

La transformation du phosphore blanc en phosphore rouge amorphe dégage environ + 4 cal. Quant à celle du phosphore amorphe en phosphore violet cristallisé, elle serait de + 0,5 cal. Y a-t-il identité entre ces deux derniers phosphores ? C'est ce que l'on ne saurait dire en raison de la trop faible quantité de chaleur dégagée dans la transformation de l'un dans l'autre.

— Sur le collargol. Note de M. Hanriot.

Le collargol employé en thérapeutique contient 87,3 % d'argent, et même il renferme une faible quantité d'ammoniaque, une trace d'acide azotique et une matière albuminoïde assez abondante. Il se dissout abondamment dans l'eau en donnant des solutions rouge brun qui présentent les réactions attribuées aux solutions colloïdales d'argent. Le nitrate d'argent, le sulfate de cuivre, le nitrate de baryum, le précipitent et le précipité est soluble dans l'ammoniaque. L'acide acétique dilué produit aussi un précipité soluble en rouge brun dans la potasse, l'ammoniaque et le carbonate sodique. Les acides sulfurique et azotique fournissent le même résultat. Soumis à l'électrolyse, le collargol donne au

pôle positif un dépôt non soluble dans les alcalis et les carbonates alcalins. Le collargol est donc un sel d'un acide particulier, l'acide collargolique.

— Action des métaux à chaud sur les acides gras. Note de M. Al. Hébert.

Les acides gras, par l'action à haute température des métaux les plus oxydables, sont transformés en cétones qui sont décomposées à leur tour en donnant principalement naissance à du gaz carbonique, à de l'hydrogène et à des carbures éthyléniques plus ou moins élevés, allant des produits de dégradation aux produits de polymérisation des carbures correspondant aux acides employés.

— Propriétés de la solution de sulfate de soude. Note de MM. Marie et Marquis.

Entre les limites considérées, c'est-à-dire entre des températures allant de 14°,8 à 34°,28 et pour des solutions contenant 7,45 gr de sulfate de sodium anhydre et 23,30 à 23,68 % de chlorure de sodium, aucune variation brusque dans les propriétés de la solution n'a été observée. Il n'y a donc pas lieu de penser que, dans la solution, le sel subsiste avec les molécules d'eau qui font partie intégrante de sa molécule cristallisée considérée à la même température que la solution.

— Sur un nouveau procédé de préparation du chlorure plombico-ammoniacal. Note de MM. Seyewetz et Trawitz.

Ce nouveau mode de préparation est basé sur la réaction exprimée par la formule :

(1) $$SO^2\begin{cases}OAzH^4\\O\end{cases} \quad\quad + 4HCl = 2(AzH^4Cl) + 2SO^4H^2 + Cl^2$$
$$\quad\quad | $$
$$SO^2\begin{cases}O\\OAzH^4\end{cases}$$

(2) $$PbCl^2 + 2Cl + 2AzH^4Cl + 2SO^4H^2 = PbCl^4(2AzH^4Cl) + 2SO^4H^2$$

ou

$$S^2O^8(AzH^4)^2 + 4HCl + PbCl^2 = PbCl^4\,2(AzH^4Cl) + 2SO^4H^2.$$

La transformation est rapide. En opérant avec 125 grammes de chlorure de plomb 500 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 130 grammes de persulfate, la transformation totale a duré 2 heures.

— Combinaisons diaminoéthéniques du cadmium. Note de M. Barbier.

L'hydrate de diaminoéthène se combine à l'iodure de cadmium pour donner le tétradiaminoéthène cadmium $CdI^2 4C^2H^4(AzH^2)^2$, lorsqu'on chauffe la poudre blanche qui s'est formée au sein de la liqueur aqueuse. Si l'on pousse la température jusqu'à ébullition il se produit un nouveau corps : le tridiaminoéthène dicadmium, en même temps il se forme un iodure de tétradiaminoéthène de cadmium différant de celui indiqué ci-dessus.

— Sur de nouveaux dérivés des éthers acylcyanacétiques. Note de M. Schmitt.

L'action des chlorures d'acides sur les sels d'argent des éthers acylcyanacétiques donne des dérivés nouveaux pour lesquels la formule énolique s'impose, car on obtient deux corps différents suivant que l'on fait réagir, par exemple le benzoylcyanacétate de méthyle argentique sur le chlorure d'acétyle ou l'acétylcyanacétate de méthyle argentique sur le chlorure de benzoyle. Dans le premier cas on obtient le β-phényl-β-acétoxy-α-cyanacrylate de méthyle F = 89° et dans le second le β-méthyl-β-benzyloxy-α-cyanacrylate de méthyle F = 61°,5. Ces dérivés diffèrent des dérivés alcoylés de MM. Haller et Blanc par leur manière de se conduire vis-à-vis de l'ammoniaque. Les dérivés alcoylés donnent intégralement l'amine correspondant au composé cyané dont on est parti ; les dérivés acylés donnent en outre et surtout le sel ammoniacal. Suit la description d'un certain nombre de ces nouveaux dérivés.

— Méthylation et condensation du glutaconate d'éthyle Note de M. E. Blaise.

La méthylation du glutaconate d'éthyle à la température de 0° fournit un éther diméthylglutaconique bouillant à 130° sous 14 millimètres et dont la saponification donne un mélange d'acides isomères. L'un, l'acide diméthylglutaconique 2-4 fusible à 147°, l'autre l'acide 2.2. diméthylglutaconique trans-fusible à 163° identique à celui obtenu par Perkin, enfin l'acide 22 cis-fusible à 134°-135°. Dans la méthylation de l'éther glutaconique il se produit du glutaconyle glutaconate d'éthyle fusible à 77°-78° et du glutaconylglutaconate monoéthylique.

— Sur le tétraphénylbutanediol et ses produits de déshydratation. Note de M. Amand Valeur.

Par action de C^6H^5MgBr sur le succinate d'éthyle on obtient un corps qui doit être considéré comme le tétraphénylbutanediol. Traité par l'acide acétique bouillant, ce corps perd une molécule d'eau en donnant un anhydride fusible à 182°. Chauffé avec de l'acide acétique additionné de 1/10 de HCl ou de SO^4H^2 il forme un carbure $C^{28}H^{22}$ fusible à 202°, par perte d'une seconde molécule d'eau. Ce carbure est le tétraphénylbutadiène car oxydé par le permanganate il donne de l'anhydride carbonique et de la benzophénone. Le sodium le transforme en tétraphénylbutane. Le corps fusible à 182° semble être le tétraphényltétrahydrofurfurane.

— De la distribution dans l'organisme et de l'élimination de l'arsenic médicamenteux à l'état de méthylarséniate de soude. Note de M. Mouneyrat.

D'après cette note le méthylarséniate de soude n'a pas de tendance à s'emmagasiner dans les organes ?

— Sur les transformations et les végétations épithéliales que provoquent les lésions mécaniques des tissus sous-cutanés. Note de M. Retterer.

— Le Pteraspis dans l'Ardenne. Note de M. Dollo.

— Augmentation réflexe de secrétion biliaire par introduction d'acide dans le duodéno-jéjunum. Note de M. Fleig.

— Sur la signification du gisement cénomanien à Ichtyosarcolithes et à faune du Maine de Saint-Laurent, près Vachères (Basses-Alpes). Note de M. Jacob.

— Sur les anomalies de la pesanteur dans certaines régions instables. Note de M. Montessus de Ballore.

— Action du zinc sur les microbes de l'eau. Note de M. Dienert.

Le zinc agit sur l'eau contenant des microbes en stérilisant d'abord la partie supérieure, puis peu à peu la partie inférieure où l'on trouve les microbes morts mélangés à l'oxyde de zinc.

— Lésions des centres nerveux des nouveaux-nés issus de mères malades (mécanisme et conséquences). Note de MM. Charrin et Léri.

— Appareils de la circulation du sang chez l'animal nouveau. Note de M Ed. Meyer.

— Sur la diminution de l'intensité du rayonnement solaire. Note de M. Dufour.

— M. Dion demande l'ouverture d'un pli cacheté qui a été déposé par lui le 23 mars 1887 inscrit sous le nº 4175. Ce pli contient une note intitulée « Réception des messages par la télégraphie lumineuse. »

Séance du 23 mars. — M. le Président donne lecture du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Th. Schlœsing fils dans la section d'Economie rurale en remplacement de M. Dehérain décédé.

— Sur les fonctions abeliennes à multiplication complexe. Note de M. A. Humbert.

— Etude de la combinaison de l'acide carbonique et de l'hydrure de potassium. Note de M. Moissan.

Dans cette note beaucoup trop longue pour les résultats auxquels l'auteur veut arriver, nous concluons que M. Moissan n'a pas obtenu d'acide formique par l'action de l'hydrure de potassium sur l'*acide carbonique* parfaitement *sec*. Cependant dans sa communication du 3 février 1902, M. Moissan prétendait que l'acide carbonique employé était absolument sec. Quelle confiance avoir en de telles expériences ? Aujourd'hui ce n'est plus avec l'acide carbonique sec mais avec l'acide carbonique humide que l'on obtient de l'acide formique.

Lorsque la note de M. Moissan a paru : sur une nouvelle synthèse de l'acide formique au moyen de l'acide carbonique et de l'hydrure de *potassium*, nous espérions que quelques-uns de ses collègues lui rappelleraient que cette synthèse avait été faite au moyen du potassium et de l'acide carbonique. Mais il n'en a rien été et puisqu'aujourd'hui l'occasion s'en présente, nous dirons : 1° que ce n'est pas l'hydrure qui agit ; 2° que la formule de l'hydrure donnée par M. Moissan n'est pas exacte. En effet MM Kolbe et Schmidt (*Ann. Chem. und Pharm.*, t. CXIX, p. 251) ont démontré que le *potassium* à une *température un peu supérieure* à la température ordinaire donne naissance *lentement à un mélange* de *formiate* et de *bicarbonate* lorsqu'on le soumet *à l'action de l'acide carbonique humide* :

$$K^2 + 2\,CO^2 + H^2O = KHOCO^2 + CHKO^2.$$

Il en est de même pour le sodium, mais avec ce métal la proportion de formiate produite est moins élevée. On peut aussi obtenir de l'*acide oxalique* dans les mêmes conditions, c'est ce qu'a fait Drechsel (*Zeitschr. für Chem.*, t. IV, p. 120). Il résulte donc de ce que nous venons de dire que rien ne prouve que dans l'expérience de M. Moissan ce soit l'hydrure qui ait réagi ; tout semble démontrer que c'est le potassium en excès qui a agi sur l'acide carbonique qui était *humide et non sec*. La formule donnée KH par M. Moissan est donc fausse et la réaction

$$KH + CO^2 = KHCO^2$$

n'a donc pas lieu. Nous avions raison de mettre en doute la formule indiquée KH que rien ne justifiait et de nous en tenir à celle de MM. Troost et Hautefeuille, qui avait été établie non au moyen d'analyses plus ou *moins exactes* mais au moyen d'une série de déterminations de tensions de dissociation. Du reste elle permettait d'expliquer aussi bien que celle de M. Moissan la formation d'acide formique, en admettant que ce fut l'hydrure qui eût réagi sur l'acide carbonique sec :

$$2\,KH^2 + 3\,CO^2 = 2\,KHCO^2 + H^2O + CO.$$

— Sur les causes physiologiques qui ont déterminé la constitution du type *Mollusque*. Note de MM. Perrier et Gravier.

— Sur le siège et la nature des images hypnagogiques. Note de M. Yves Delage.

L'image hypnagogique est en réalité une image mixte ayant pour substratum une lueur entoptique à laquelle est liée mais à laquelle se superpose une image cérébrale.

— Sur les ondes, au sein d'un milieu vitreux affecté de viscosité et très peu déformé. Note de M. Duhem.

— Sur une nouvelle espèce de lumière. Note de M. Blondlot.

Les radiations émises par un tube focus sont filtrées à travers une feuille d'aluminium ou un écran de papier noir afin d'éliminer les rayons lumineux qui pourraient les accompagner. En étudiant ces réactions au moyen de leur action sur une petite étincelle l'auteur a reconnu qu'elles présentent dès leur émission, la polarisation rectiligne, elles sont susceptibles des polarisations rotatoire et elliptique, se réfractent, se réfléchissent, se diffusent mais ne produisent ni fluorescence ni action photographique, elles traversent l'aluminium, le bois, le papier noir, etc. Ce ne sont donc pas des rayons identiques à ceux de Röntgen qui ne se réfractent ni se réfléchissent.

— Décomposition catalytique de l'appareil éthylique par les métaux divisés : formation régulière d'aldéhydes Note de MM. Sabatier et Senderens.

Le cuivre divisé permet de réaliser facilement, à température peu élevée et sans réactions accessoires, le dédoublement de l'alcool éthylique en hydrogène et aldéhyde Il n'y a aucune formation simultanée d'éthylène, par suite, aucune séparation d'eau. Cette réaction est générale.

— M. le Secrétaire général signale l'appel qui est adressé aux bibliothèques et dépôts d'archives et qui se rapporte à l'édition internationale des œuvres de Leibnitz.

— Sur le spectre de la comète 1902 b. Note de M. DE LA BAUME PLUVINEL.
— Propagation dans les milieux conducteurs-sources. Note de M. Marcel BRILLOUIN.
— Sur les sous-sels de baryum. Note de M. GUNTZ.
Si l'on chauffe entre 800 et 1 000° des sels halogènes de baryum avec du sodium, il se forme des composés représentés par la formule BaX NaX, X désignant du chlore, du brome, de l'iode. Ces sous-sels ainsi obtenus décomposent l'eau et perdent du sodium qui se volatilise lorsqu'on le chauffe vers 700°, il reste le dérivé halogéné correspondant du baryum. Cette réaction explique pourquoi on a toujours échoué dans la préparation par électrolyse du baryum au moyen des chlorures doubles de baryum et de sodium.
— Sur le méthylmonobromocamphre, le brométhylcamphre et le méthylènecamphre. Note de M. MINGUIN.
Pour obtenir les alcamphres de la série grasse tels que le méthylène-camphre on peut avoir recours à la méthode suivante : On traite le méthyl-camphre par le brôme, le dérivé-brômé obtenu fond à 61°, son pouvoir rotatoire en solution alcoolique est $\alpha_0 = + 176°,8$ Bouilli en solution alcoolique avec de la potasse le dérivé monobromé perd HBr en donnant le méthylène-camphre fusible à 30-35° dont le pouvoir rotatoire $\alpha_0 = 127°,5$. Le méthylène-camphre perd HBr en donnant le bromométhyl-camphre isomère du dérivé brômé dont on est parti, fusible à 65°, $\alpha_0 = 150°,5$.
— Sur l'hydratation des acides acétyléniques. Nouvelle méthode de synthèse des acides et des éthers β-cétoniques non-substitués. Note de MM. MOUREU et DELANGE.
Pour hydrater les acides acétyléniques on a recours aux alcalis caustiques (3 mol. pour 1 mol. d'acide) que l'on emploie en quantité exactement théorique. Il y a fixation de l'oxygène de l'eau sur les acides acétyléniques en position β par rapport au carbonyl, en sorte que la réaction constitue une nouvelle méthode de synthèse des acides β-cétoniques non-substitués. Par ce procédé un certain nombre d'acides ont été préparés.
— Action du trichlorure de phosphore sur le glycol. Note de M. CARRÉ.
L'action du trichlorure de phosphore sur le glycol donne naissance en majeure partie (70 à 75 °/0) au produit $P^2(OCH^2)^4Cl^2$. Il se produit en même temps de la chlorhydrine du glycol qui, entrant en réaction, peut fournir les composés

$$PCl^2O.\ CH^2.\ CH^2Cl \quad \text{et} \quad PCl.\ OH.\ OCH^2.\ CH^2Cl.$$

Ces produits sont décomposés par l'eau avec mise en liberté de HCl.
— Action des combinaisons organo-magnésiennes mixtes sur les corps à fonctions azotées. Note de M. Louis MEUNIER.
Les combinaisons organo-magnésiennes mixtes réagissent sur l'ammoniaque et les groupements aminés primaires et secondaires en leur empruntant un atome d'hydrogène pour régénérer le carbure correspondant à l'organo-magnésien et en substituant à sa place le radical MgX monovalent (X désignant un élément halogène). Avec le gaz ammoniac bien sec et de l'éthyl-iodure de magnésium, il se forme de l'éthane et un composé amino-magnésien iodé. L'aniline donne, avec le même composé magnésien, de l'éthane et le composé $C^6H^5 — AzH — MgI$; le diamidobenzène donne lieu à une réaction analogue.
— Sur les acides pyrogallolsulfoniques. Note de M. DELAGE.
Cette note a pour objet la description des pyrogallolmono et disulfonates de strontium. Ce sont des sels cristallisés assez solubles dans l'eau froide très peu solubles dans l'alcool qui les précipite de leurs solutions aqueuses.
— Généralités sur les ferments solubles qui déterminent l'hydrolyse des polysaccharides. Note de M. BOURQUELOT.
— Existence de la glycérine dans le sang normal. Note de M. Maurice NICLOUX.
La glycérine existe normalement dans le sang en quantité, il est vrai fort petite.
— Sur le mécanisme des actions lipolytiques. Note de M. POTTEVIN.
Si l'on fait agir sur un corps gras neutre, d'une part, de l'extrait de pancréas en solution aqueuse ou du suc pancréatique, d'autre part, le même extrait de pancréas en solution dans du sérum sanguin de cheval ou un mélange de suc pancréatique et de sérum on constate que l'action lipolytique est incomparablement plus active dans le second cas. L'action du sérum ne semble pas due à une lipase mais aux matières minérales qu'il contient.
— Contribution à l'étude des Diplozoaires. Note de M. DANGEARD.
— Sur l'existence de la moelle dans le pétiole des Phanérogames. Note de M BOUYGUES.
— Sur la naissance des feuilles et sur l'origine foliaire de la tige. Note de M. FLOT.
— Sur les poussières éoliennes du 22 février. Note de M. CHAUVEAU.
— Remarques au sujet de la note précédente par M. MASCART.
— A propos de la physiologie de l'oreille externe. Note de M. MARAGE.
— Recherches expérimentales sur la psychophysiologie du sommeil. Note de MM. VASCHIDE et VURPAS.

Séance du 30 mars. — Sur l'affinité à basse température ; réaction du fluor liquide à — 187°. C.
L'affinité du fluor liquide à la température de — 187° C, est encore assez puissante pour enflammer, sans le secours d'aucune énergie extérieure, le soufre le sélénium, le phosphore, l'arsenic et pour produire d'autres réactions assez énergiques.
— Sur les alcoyl et acylcyanocamphres et les éthers alcoylcamphocarboniques Influence de la double liaison du noyau renfermant le carbone asymétrique, sur le pouvoir rotatoire de la molécule. Note de M. HALLER.
Les cyanoalcoylcamphres et les cyanoacylcamphres peuvent être considérés comme des combinaisons énoliques. Cependant la préparation de ces corps il se produit toujours la forme cétonique et la forme

œnolique mais cette dernière est toujours en quantité dominante, si on compare les pouvoirs rotatoires respectifs des composés cétoniques et des composés œnoliques on constate que celui de ces derniers est de beaucoup supérieur à celui de leurs isomères, de telle sorte que la double liaison dans le noyau du camphre contenant le carbone asymétrique exalte le pouvoir rotatoire.

Les éthers alcoylcamphocarboniques ont été préparés par l'action du méthylate de soude sur un mélange de camphocarbonate de méthyle avec l'iodure alcoolique tout en chauffant dans un appareil à reflux. On a préparé aussi le propylcamphocarbonate d'éthyle. Il se forme dans la réaction deux stéréoisomères l'un fondant à 69-70° et l'autre à 30°, le premier a un pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 52°,34'$ et le second $\alpha_D = + 49°,44'$.

L'allylcamphocarbonate de méthyle a été obtenu par un procédé analogue. Il fond à 75 76°; $\alpha_D = + 62°$. Quand on le chauffe à 180°, avec du méthylate de sodium, il donne non pas l'acide allylcamphocarbonique, mais l'acide allylhomocamphorique, fusible à 159-178° (163° Brühl). Chauffé avec de l'acide sulfurique à 30 °/₀ à 200° l'allylcamphocarbonate de méthyle donne de l'acide carbonique et de l'allylcamphre bouillant à 130° sous 20 millimètres. Si on remplace l'acide sulfurique étendu par l'acide sulfurique concentré on obtient une lactose, le propanol 2-camphocarbonolide qui donne avec la potasse l'acide propanol-2-camphocarbonique.

— « Animal thermostat. » Problèmes d'énergétique biologique soulevés par la note de Lord Kelvin sur la régulation de la température des animaux à sang chaud. La permanence des processus producteurs de la chaleur de combustion. Note de M. Chauveau.

En résumé, contrairement à l'opinion de Crawford, Cl. Bernard et Lord Kelvin, la couleur rutilante du sang veineux n'indique par un amoindrissement de combustion dans les organes que ce sang a traversés.

— M. Edmond Perrier offre à l'Académie un travail qu'il vient de publier en collaboration avec M. Gravier sur la tachygénèse ou accélération embryogénique.

— M. Ray Lankaster communique à l'Académie deux dessins du crâne d'un mammifère gigantesque qu'on vient de découvrir dans les sables de l'Eocène supérieur du Fayum (Egypte). On donne le nom d'*Arsinoetherium* à cet animal nom qui rappelle la reine Arsinoé qui avait son palais près de ces terrains. Ce mammifère serait un éléphant qui n'avait pas de proboscis ni de défenses dentaires.

— M. de Forcrand est nommé membre correspondant de la section de chimie en remplacement de M. Reboul, décédé, par 34 suffrages contre 11 attribués à M. Guntz, 2 à M. Vant'Hoff et 1 à M. Barbier.

— M. le général Bassot présente à l'Académie le deuxième fascicule du tome XII du mémorial du dépôt général de la guerre.

— Sur une éruption du volcan de Saint-Vincent. Note de M. A. Lacroix.

— Sur un calculateur mécanique appelé *Arithmographe*. Note de M. Troncet.

— De la température absolue déduite du thermomètre normal. Note de M. Pellat.

— Action de l'hydrogène sur les sulfures d'arsenic en présence d'antimoine et sur le trisulfure d'antimoine *en présence d'arsenic*. Note de M. Pélabon.

L'antimoine déplace complètement l'arsenic de ses sulfures si les deux corps sont liquides. Le gaz hydrogène chauffé en présence du sulfure d'antimoine et d'un mélange d'arsenic et d'antimoine ferme de l'hydrogène sulfuré, dont la proportion croît avec celle de l'arsenic doux le mélange précédent. L'arsenic a pour effet d'accroître notablement la valeur du rapport R étant donné qu'à 625° on a trouvé avec le sulfure d'antimoine pur et de l'antimoine en excès le nombre constant 0,568. La présence de l'arsenic accroit à la température de 630°, mais faiblement, la proportion de l'hydrogène sulfuré dans le mélange.

— Sur l'acide pyrophosphoreux. Note de M. V. Auger.

L'acide pyrophosphoreux s'obtient en agitant violemment, pendant cinq heures environ, à la température de 30 à 40°C., un mélange d'acide phosphoreux sur le trichlorure de phosphore en excès. Au bout de trois jours de séjour dans un dessiccateur les cristaux obtenus ont donné à l'analyse des nombres répondant à la formule $P^2O^5H^4$. Cet acide se présente sous forme d'aiguilles fusibles à 38°.

— Action du phosgène sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes. Note de M. Grignard.

1° Lorsqu'on fait réagir deux molécules d'organomagnésien sur une molécule de phosgène, il devrait se former une cétone symétrique. Or, on n'obtient qu'une quantité à peine appréciable de cétone, il se produit de l'alcool secondaire symétrique, l'alcool tertiaire parfois accompagné de déshydratation, c'est-à-dire de l'hydrocarbure correspondant ; 2° si l'on fait réagir trois molécules d'organo-magnésien sur une molécule de phosgène, on obtient l'alcool tertiaire correspondant avec des rendements d'à peu près 50 °/₀.

— Nouvelles recherches sur la décomposition des acides organiques. Note de MM. Œchsner de Coninck et Raynaud.

Dans cette note les auteurs étudient l'action de l'acide sulfurique et de la glycérine sur un certain nombre d'acides organiques. Les uns sont décomposés en donnant de l'acide carbonique ; les autres ne donnent pas ou presque pas de gaz carbonique.

— Constitution des nitrocelluloses. Note de M Léo Vignon.

Les nitrocelluloses réduites en liqueur acide par le chlorure ferreux, donnent de l'oxycellulose. A ce point de vue la cellulose se différencie nettement de la mannite et des autres alcools polyatomiques.

— Sur les composés azotés que contient la terre arable. Note de M André.

En résumé, il ne se perd, dans les eaux de drainage, qu'une très faible quantité d'azote sous forme ammoniacale, quantité variable avec la saison et qui semble présenter du moins dans les terres examinées un maximum au printemps.

— Remarques sur la morphologie générale des muscles. Note de M. Chaine.

— Sur les Poissons de la famille des Athérinides dans l'Europe occidentale et sur la filiation de leurs espèces. Note de M. Louis ROULE.
— Structure des radicelles de la nacre. Note de M. QUÉVA.
— Sur les corps problématiques et les algues du Trias en Lorraine. Note de M. FLICHE.
— Les défenses de l'organisme chez les nouveau-nés. Note de M. CHARRIN et DELAMARE.
— Influence de l'état chimique sous lequel on présente un élément à l'organisme, sur la rapidité du passage de cet élément dans le sang. Note de M. MOUNEYRAT
— Sur une loi de décroissance de l'effort à l'ergographe. Note de M. HENRI et Mlle JOTEYKO.
— Hypothèse de M. J. B. Biot pour expliquer la hauteur de l'atmosphère. Note de M. de FONVIELLE.
— M. GRUET adresse une note relative à l'aérostation.
— M. BIANU adresse de Bukharest une note relative à la construction d'une machine volante.

Séance du 6 avril. — Notice sur sir George Gabriel Stokes, par M. MASCART.
Sir Georges Gabriel Stokes, né le 13 août 1819, commençait en 1837 ses études à l'Université de Cambridge. En 1849 à l'âge de 30 ans, il fut appelé à occuper la chaire fondée en 1662, par E. Lucas qui fut occupée par Newton. Les recherches de Stokes ont principalement porté sur l'hydrodynamique, l'équilibre des corps élastiques et la théorie des phénomènes lumineux. En 1899, à Cambridge, on célébrait le cinquantième anniversaire de son entrée comme professeur à l'Université. L'Académie des Sciences lui décerna la médaille Arago. Il faisait partie de l'Institut à titre de Correspondant depuis 1879 et à titre d'Associé étranger depuis 1900.
— « Animal Thermostat ». Problèmes énergétiques soulevés par une note de M. Lord KELVIN.
— Sur la régulation de la température chez les animaux à sang chaud. Conséquence de la permanence des processus producteurs de la chaleur de combustion ; insuffisance des moyens de défense de l'organisme contre l'échauffement; place de la chaleur dans le cycle énergétique. Note de M. A. CHAUVEAU.
En résumé, la dépense énergétique consacrée à la création du travail physiologique, c'est-à-dire ce travail lui-même, trouve sa mesure dans l'intensité des processus de combustion du potentiel alimentaire qui représente l'énergie à l'état initial, ou dans la quantité de chaleur qui en est la représentation à son état final. La chaleur n'est donc pas un commencement, mais une fin, dans le cycle énergétique de la vie.
— M. LAVERAN présente, à propos de la note de M. CHAUVEAU, certaines observations.
— *Anopheles* et Paludisme. Note de M. LAVERAN.
— Des ondes du premier ordre par rapport à la vitesse au sein d'un milieu vitreux, doué de viscosité et affecté de mouvements finis. Note de M. DUHEM.
— Rapport présenté au nom de la Commission chargée du contrôle scientifique des opérations géodésiques de l'Equateur, par M. POINCARÉ.
— Principaux résultats de la mission de la Martinique, par M. LACROIX.
Les résultats obtenus par cette mission nous paraissent bien faibles, car ils ne nous apprennent pas grand chose, ni sur les causes, ni sur les moyens pour éviter les catastrophes telles que celles qui ont amené la destruction de Saint-Pierre.
— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance.
1° Un volume portant pour titre : « Niels Henrik Abel : Mémorial publié à l'occasion du centenaire de sa naissance » ; 2° le quatrième volume de l'Ampélographie publiée sous la direction de MM. Viala et Vermorel ; 3° divers ouvrages d'anthropologie adressés de Franckfort sur-Mein, par M. HAGEN.
— Sur une propriété remarquable de plusieurs développements souvent employés dans l'analyse. Note de M. STEKLOFF.
— Sur une nouvelle transformation des surfaces à courbure totale constante. Note de M. GUICHARD.
— Une propriété des orbites fermées correspondant à des forces centrales. Note de M. LAISANT.
— Sur une forme de la relation α (p. v. t.) = o relative aux fluides. Note de M. MOULIN.
— Sur un nouvel appareil permettant de rendre horizontal l'axe optique d'une lunette. Note de M. Alphonse BERGET.
— Etude de l'électricité atmosphérique au sommet du Mont-Blanc par beau temps. Note de M. Le CADET.
La conductibilité apparente de l'atmosphère augmente avec l'altitude. Elle est sensiblement égale pour les deux signes au fond des vallées et présente, sur le sommet du Mont-Blanc, un caractère très nettement unipolaire.
— Sur le dichroïsme magnétique des liquides. Note de M. G. MESLIN.
Une solution de bichromate de potasse dans l'essence de térébenthine et une solution du même corps dans le sulfure de carbone placées dans un champ magnétique, ont la propriété d'absorber inégalement la vibration parallèle au champ et la composante perpendiculaire à ce champ.
— Sur les changements de couleur qu'éprouvent les iodures mercuriques aux diverses températures. Note de M. GERNEZ.
Il résulte de cette note que les deux variétés d'iodure mercurique se comportent, sous l'influence des réfrigérations les plus énergiques, comme le feraient deux corps différents et que l'iodure rouge quadratique ne se transforme pas en iodure jaune orthorhombique.
— Sur les dérivés de l'acide plombique. Note de M. COLSON.
Le tétracétate de plomb se forme par l'action de l'acide acétique sur le minium. Il se forme aussi de l'acétate ordinaire, pour transformer ce dernier en tétracétate il suffit de faire passer un courant de chlore. Cette réaction constitue un procédé de préparation des dérivés tétraplombiques très avantageux.
— Sur une préparation du sulfure de zinc et du sulfure de cadmium cristallisés. Note de M. G. VIARD.
En faisant passer des vapeurs de chlorure de zinc et d'acide carbonique sur du sulfure d'étain

chauffé au rouge on obtient du sulfure de zinc cristallisé. On peut préparer de la même manière le sulfure de cadmium cristallisé.

— Action des bases alcalinoterreuses sur les sels alcalinoterreux des acides pyrogallol sulfoniques. Note de M. Marcel Delage.

Lorsqu'à une solution aqueuse froide d'un pyrogallol mono ou disulfonate de baryte, strontiane ou de chaux, on ajoute graduellement, au contact de l'air respectivement une dissolution de baryte de strontiane ou de chaux, on observe la formation de substances colorées dont la constitution et le mode de formation n'ont pu encore être fixés d'une manière certaine

— Les chaleurs de combustion des composés organiques envisagées comme propriétés additives. Carbures. Note de M. Lemoult.

On peut conclure de cette note que les chaleurs de combustion des composés organiques calculées en faisant la somme de chaleurs de combustion élémentaire et celles obtenues expérimentalement diffèrent d'environ 1/200 et souvent même la différence dépasse cette limite lorsqu'on étend la comparaison à tous les carbures déterminés jusqu'ici.

— Cellulose nitrée. Note de M. Vignon.

Les divergences observées par les expérimentateurs sur le maximum de nitration de la cellulose proviennent du dosage de l'azote effectué seul, à l'exclusion de l'hydrogène et du carbone et de l'hypothèse que la molécule cellulosique subsiste dans les dérivés nitrés obtenus ; 2° au maximum de nitration de la cellulose on fixe $3AzO^2$ pour une molécule en C^6 ; 3° le dérivé nitré ainsi obtenu est un dérivé oxycellulosique.

— Rôle des bactéries dans la production des penrithèces des Ascobolus. Note de M Molliard.

— Sur le rôle de l'oxalate de calcium dans la nutrition des végétaux. Note de M Amar.

— Sur la localisation de l'esculine et du tanin dans le maronnier. Note de M Goris

— Sur quelques nouveaux champignons et algues fossiles de l'époque houillière. Note de M. Renault.

— Sur les Lycopodinées du Trias de Lorraine. Note de M. Fliche.

— Recherches sur les nephrotoxines. Note de M. Bierry.

Les injections répétées au lapin, non plus des cellules de rein de chien, mais des constituants chimiques de ces organes permettent d'obtenir une nephrotoxine énergique pour le chien

— Sur la vitesse d'écoulement des eaux souterraines. Note de MM. E. Fournier et Magnin.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 14 janvier 1903.

1° *Rectification demandée par M. Félix Weber. — Sulfoléate d'ammoniaque.* — M. Félix Weber mentionne l'application qu'il a faite du sulfoléate d'ammoniaque, dès l'année 1874, dans la maison Hæffely, à Pfastatt, en vaporisant les mordants d'alumine après leur teinture en alizarine, avec cette préparation.

2° *Rectification demandée par M Keller-Dorian.* — M. Keller-Dorian demande que les paragraphes concernant la communication faite par lui à la séance d'octobre 1902, relative à la gravure des cylindres de calandres portant 25 hachures au millimètre, soit modifiée comme suit :

Gravures de 25 hachures au millimetre pour effet dit « silberglanz ». — M. Keller-Dorian annonce au comité qu'il est arrivé à produire une gravure comprenant 25 hachures au millimètre. Il lui soumet une molette portant cette gravure dont, à sa connaissance, le degré de finesse n'a jamais été réalisé pour l'obtention du « silberglanz ». Il présente, en même temps, au comité des échantillons de satin apprêté avec un rouleau de ce genre, et dont l'aspect soyeux est au moins égal à l'effet obtenu par Mommer, dont le brevet, limité entre 5 et 20 hachures au millimètre, a donné lieu, récemment, à un procès retentissant.

Réserves de couleurs azoïques sous indigo vapeur. — M. Colli cherchant à remplacer le p.-crésylol, dont les inconvénients sont signalés dans la note de M. Jules Brandt, cite une série de corps sur lesquels ont porté ses essais et au nombre desquels se trouvent le phénanthrol et la méthylphénylpyrazolone; ces deux produits offrent, au point de vue de leur solidité à la lumière, un intérêt particulier. — Cette note est accompagnée de recettes. — Le comité renvoie l'examen de ce travail à M. Bruckmann.

Sur le vert phtalique. — M. Prud'homme a adressé à la Société industrielle une note relative à la constitution de ce corps. Partant d'une de ses études antérieures (Soc. indust. 1897, p. 275), qui établit la possibilité de caractériser les colorants dérivés du triphénylméthane au moyen de deux leucodérivés, l'auteur a reconnu que le vert phtalique donne nettement les deux dérivés. C'est une confirmation de la formule proposée par M. Rosenstiehl. Le même caractère se retrouve dans le bleu fluorènique dérivé du violet cristallisé orthoaminé, préparé par MM. Haller et Guyot. Il s'ensuit que le vert phtalique et le bleu de fluorène, nettement rattachés par les recherches de MM. Haller et Guyot à des carbures anthracéniques et fluoréniques, appartiennent encore. suivant leurs prévisions, à la série du triphénylméthane. — Le comité vote l'impression au Bulletin de la note de M. Prud'homme.

Huile pour rouge. — M. Schmid communique une note sur un produit lancé en 1875 ou 1876 par la maison de Przibram et créé par M. Ullrich, associé de la maison à cette époque. Ce composé, vendu sous le nom d'alizarine huilée, résultait de la précipitation d'une solution sodique d'alizarine additionnée de savon de ricin par un acide. Ce produit donnait, en teinture, un blanc irréprochable. — Cette communication est renvoyée à la commission de « l'huile pour rouge ».

Réserves blanches et de couleurs sous cuve d'indigo au moyen de savon insoluble (Pli cacheté de M. Feer n° 670, du 11 octobre 1891). — M. Bruckmann a répété les essais de M. Feer et a reconnu que le procédé donnait, avec les dessins massifs, d'assez bons résultats en petit. Le comité vote l'impression au Bulletin du pli cacheté de M. Feer suivi du rapport de M. R. Bruckmann.

Sur la proposition du secrétaire, M. Brukmann est nommé membre du comité.

Traité de gravure de M. Berthoud. — Ce travail, qui concourt au prix n° 53 du programme, est renvoyé à l'examen de MM. Albert Keller et Ch. Weiss.

Le secrétaire annonce au comité que M. Albin Haller, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne, fera, le 25 février, une conférence sur l'état des industries chimiques au commencement du xxe siècle.

Séance du 11 février 1903.

Rectification à l'histoire documentaire du XIXe siècle, — Une lettre de M. J. Garçon demande les rectifications suivantes qui sont adoptées par le comité, d'accord avec les auteurs de l'*Histoire documentaire.*

Note additionnelle à l'*Histoire documentaire de l'industrie.*

1° *Relativement à Oberkampf* : Sur des observations présentées par M. Jules Garçon qui a eu entre les mains le manuscrit si précieux conservé par la famille d'Oberkampf, et écrit par son collaborateur Gottlieb Widmer, sous le titre : *Mémorial de la manufacture de Jouy*, il y a lieu de faire les rectifications suivantes :

Le mémorial de Widmer porte : « 1760, berceau de la manufacture de Jouy ». La première pièce fut imprimée le 1er mai 1760.

On y trouve également, au sujet de la première machine à imprimer au rouleau : « C'est en 1797, au mois de septembre, qu'on établit cette machine. Elle avait été commencée dans le secret par Samuel Widmer, en 1793. mais Oberkampf ne permit pas qu'elle fut mise en évidence pendant le règne de la Terreur. Elle commença de fonctionner avec succès dans l'année 1797 ; elle imprimait facilement 5 000 mètres par jour. »

2° *Relativement à Mercer* (rectification) : L'affinité spéciale du coton, etc., pour les matières colorantes sous l'action de la soude, des acides, etc., a été constatée par Mercer lui-même. Elle est indiquée expressément dans le brevet même de Mercer, du 5 mars 1851, comme dans sa communication à *The British Association for the advancement of science* (*Reports* 1851, p. 51). Voir aussi *The life and labours of J. Mercer*, by E.-A. Parnell, London, 1886.

Gravure en hachures de 27 et 40 au millimètre. — M. Dépierre qui avait déjà présenté au comité, dans sa séance du 8 octobre 1902, des spécimens sur papier de gravures ayant 27,5 et 40 hachures au millimètre, complète sa communication en lui soumettant des échantillons sur tissus, ayant 21,5 et 27 rayures au millimètre. Ces spécimens proviennent de pièces soumises au tribunal de Manchester, en Angleterre, lors du procès relatif du brevet Schreiner 7637 (1895).

Nous rappellerons ici que ce brevet indique des rayures minima et maxima de 12 et 30 ; il a été annulé il y a plus de deux ans, tandis que le brevet allemand de Rob. Deissler 85368 ne compte que 5 et 20 rayures, et a été validé, en Allemagne seulement.

Il ressort de l'examen de ces échantillons que l'on peut affirmer que dans l'état actuel de la gravure, on peut aller jusqu'à 40 rayures par millimètre.

Il n'est question ici que du nombre de rayures et nous ne discutons ni la forme, ni la profondeur qu'elles peuvent avoir, ni l'usage que l'on peut en faire.

Mordants de chrome. Sulfite + bichromate ; hyposulfite + chromate. — M. Albert Scheurer communique, sur une question de priorité, la note suivante :

Mordant de chrome généré sur fibre en présence de matière colorante. — Fixation des matières colorantes au moyen d'un chromate et d'un hyposulfite introduits simultanément dans la couleur d'impression.

Le 20 janvier 1882, M. Blondel présentait, à la séance du comité de chimie de la Société industrielle de Rouen, un procédé de teinture en bleu d'alizarine.

Le bain de teinture, vraie couleur d'impression sans épaississant, puisqu'il s'appliquait à la plaqueuse et que la couleur était développée par vaporisage, renfermait du bleu d'alizarine bisulfité et une proportion déterminée de bichromate de potasse. Réduit par le bisulfite combiné à la couleur, le chromate fournissait le mordant de chrome nécessaire à la fixation de la laque.

Le 6 avril 1882, je présentai au comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse, un procédé général de fixation des matières colorantes par vaporisage ; il était basé sur l'emploi d'une couleur d'impression composée de matière colorante et d'un mélange d'hyposulfite de soude et d'un chromate soluble.

Le principe général qui englobe ces deux procédés peut s'énoncer ainsi :

« Fixation d'une matière colorante mise simultanément en présence du tissu avec un chromate des-
« tiné à fournir le mordant et un acide oxygéné du soufre susceptible de réduire le chromate et de
« mettre en liberté, du même coup, le mordant nécessaire à la formation de la laque. »

C'est la priorité de ce principe que j'ai reconnue à l'époque à M. Blondel, dès que j'ai eu connaissance de son étude.

Je vous demande l'insertion de la présente note dans nos procès-verbaux. Ils ne portent aucune trace de l'incident qui s'est élevé, en 1882, sur cette question, incident à la suite duquel il a été décidé, à la fois à Rouen et à Mulhouse, qu'un grand effort serait fait pour mettre un terme aux retards regrettables qui étaient presque de règle dans la mise au jour des délibérations de nos comités.

Succédané de l'albumine d'œuf. — Concours au prix ; devise : « Le ferment ne peut rien sans matière minérale ». — L'examen de ce pli est confié à M. Cam. Favre.

Poudre minérale pour l'impression. — Concours au prix ; devise : « Allzeit voran ». — Ce travail est renvoyé à l'examen de M. Louis Zuber.

Chlorures décolorants et appareil pour leur production électrolytique. — Concours au prix ; devise : « Fortschritt ». Cette question est soumise à l'étude de M. Jæglé.

Gravure sur rouleaux ; Manuel de M. Berthoud. — Sur sa demande, M. J. Dépierre est adjoint aux membres de la Commission.

M. Jenny-Trumpi fait hommage à la Société industrielle de son ouvrage *Commerce et industrie du canton de Glaris.* — Le comité charge MM. Ch. Brandt et Félix Weber de faire un rapport sur cette publication, éditée par le *Historischer Verein* de Glaris.

Séance du 11 mars 1903

Fabrication de l'acide sulfurique au moyen de l'ozone. Pli cacheté N° 694, du 30 juin 1892, par M. Terrisse. — M. Georges Wyss fait observer que, dès 1870, P.-A. Langlois et L.-S. Thomassin prirent, en Angleterre, un brevet pour remplacer dans cette fabrication l'acide nitrique par l'ozone (*Jahresberichte der chem. Techn.*, XVI, 1871, page 166).

Il existe sur le même objet un brevet de B. Hunt, à Londres, du 23 juin 1874.

Si l'on admet qu'un cheval-heure produit environ 25 grammes d'ozone, et si l'on compte à 100 fr. par an la valeur du cheval-heure, le prix d'un kilo d'ozone ressort à 56 centimes ; la dépense par 100 kilos d'acide de H^2SO^4 monterait à 9,14 fr. Elle représente au moins 20 fois celle que nécessite l'emploi de l'acide nitrique, et si le tiers seulement de la molécule réagit, elle sera triplée.

L'avenir est bien plutôt dans le procédé de contact qui utilise simplement l'oxygène de l'air.

Le pli de M. Terrisse n'offrant pas de nouveauté, le comité décide, conformément à la demande de son rapporteur, le dépôt de ce travail aux archives.

Mécanisme de l'oxydation de l'indigo par l'acide chromique en présence d'autres acides. — Cette étude de M. Maurice Prud'homme élucide un point obscur de la fabrication enlevage sur indigo par impression de couleurs chargées de chromates solubles et passage en acide oxalique et sulfurique. Le rôle joué par l'action du mélange de ces deux acides était inconnu. On savait que l'acide sulfurique seul se montrait inefficace sans se rendre compte pour quelle cause. L'auteur en s'appuyant sur une série d'expériences ingénieuses en déduit les conclusions suivantes :

La vitesse d'oxydation de l'indigo par l'acide chromique est accrue par la présence d'autres acides. Ce phénomène tient à la formation de composés instables provenant de l'union, avec élimination d'eau, qui se fait entre une molécule d'acide chromique et une molécule d'acide bibasique ou monobasique.

Quand on fait agir l'eau oxygénée sur les composés de l'acide chromique avec les acides oxalique et sulfurique, l'éther ne se colore plus en bleu. L'acide chromique n'est donc plus à l'état libre.

Ces combinaisons offrent, en présence des réducteurs, une instabilité beaucoup plus grande que l'acide chromique, pris isolément et l'oxygène qu'elles renferment y jouit d'une mobilité extraordinaire.

Lorsqu'on mélange de l'acide chromique avec de l'acide oxalique, il se dégage de l'ozone. Le papier ioduré mouillé en fait foi. On est donc en présence d'une hyperoxydation d'une énergie telle que l'oxygène oxyde l'oxygène.

L'odeur piquante des cuves oxaliques pendant le passage des pièces chargées de couleurs aux chromates est due à de l'acide formique produit par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique.

Le comité vote l'impression de la note de M. Prud'homme au Bulletin.

M. Freyss, à propos de la constatation, faite par M. Prud'homme, de la production de l'ozone dans le mélange d'acide chromique et oxalique, rappelle les travaux de M Manchot et d'autres savants sur la formation de peroxyde d'hydrogène, comme un des termes intermédiaires, observé dans un grand nombre de phénomènes d'oxydation. Le pouvoir oxydant, relativement faible, du peroxyde d'hydrogène est considérablement activé par la présence de corps oxydants. M. Traube considère, en premier lieu, le peroxyde d'hydrogène comme un réducteur très prononcé ; jusqu'à présent il n'a jamais pu être obtenu par une oxydation de l'eau ; son oxydation, *par contre*, donne lieu à de l'eau suivant la réaction

$$O + H^2 \vdots O^2 = H^2O + O^2 ;$$

l'oxygène formé par l'action d'oxydants sur H^2O^2 est donc un produit de décomposition total de $H^2 \vdots O^2$ et non un produit de décomposition partielle. L'accélération du pouvoir oxydant de CrO^3 en présence d'acide oxalique s'expliquerait dans cette théorie par l'action de CrO^3 sur H^2O^2 naissant qui est produit, en premier lieu, par oxydation de l'acide oxalique ; c'est aussi et surtout à la formation du peroxyde d'hydrogène naissant que l'on peut attribuer l'ozone observé par M. Prud'homme, attendu qu'une solution d'acide chromique additionnée de BaO^2, puis de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué donne une forte réaction d'ozone.

Cuve de blanchiment de M. Robert Weiss. — L'auteur adresse au comité une brochure qui rend compte du nouveau système de cuve inauguré et breveté par lui. Les principes de ce nouvel appareil sont :

Circulation de bas en haut au moyen d'une pompe ;

Adjonction à la cuve de blanchiment proprement dite d'un réservoir supérieur destiné à recevoir tout l'air de l'appareil et une réserve de liquide. Cet ustensile est destiné à garantir l'état constant de plénitude de la cuve ;

La marchandise à blanchir est placée dans des paniers métalliques composés de lames flexibles, inattaquables aux lessives, et qui s'emboîtent dans la cuve les uns au-dessus des autres. Cette disposition a été adoptée dans le but de faciliter la circulation en obviant aux entassements.

Le comité remercie M. Rob. Weiss de l'envoi de sa brochure.

Encre pour marquer les pièces destinées à la teinture en nuances foncées. — L'examen de cette encre est confié à MM. Jacquet et Trautmann. Elle se compose des éléments suivants :

Alcool, eau, chlorhydrate d'aniline, campêche, fuchsine, vert brillant, formant une première solution à laquelle on ajoute : du chlorure cuivreux, une solution alcoolique de nitrobenzine et de l'asphalte et une nouvelle dose de chlorhydrate d'aniline.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SEPTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 738 JUIN Année 1903

REVUE DE PHOTOGRAPHIE

Par **M. A. Granger**

I. — Substances sensibles

Jusqu'ici on s'est borné à employer le bromure d'argent avec l'adjonction d'un révélateur. Le peu de sensibilité immédiate à la lumière du jour oblige à recourir à cet artifice. Pourtant, par suite d'une modification isomérique, le bromure d'argent peut devenir très sensible à la lumière artificielle. Tels sont les résultats acquis par MM. A. et G. Foucaut. Le mémoire qu'ils ont publié (1) donne les propriétés de ce *bromure direct* mais n'en indique pas la préparation, nous nous contenterons de citer les plus intéressantes. Le bromure direct est rapidement soluble dans l'hyposulfite de sodium. Il s'incorpore facilement à la gélatine, au collodion et se prête à la fabrication d'un papier soit à la main, soit à la machine. Sous cette forme, le sel d'argent ne se métallise pas, quand on pousse l'épreuve, et l'hyposulfite ramène les blancs sans enlever les demi-teintes. Sous l'action de divers réactifs (ammoniaque, alun, acide citrique, azotate d'ammonium) la teinte varie et cette propriété permet d'obtenir une gamme de tons très variée.

Le chlorure modifié acquiert la même docilité que le bromure direct pour les variations de teinte.

II. — Révélateurs

Métoquinone. — MM. Lumière et Seyewetz viennent de préparer sous le nom de métoquinone un nouveau produit dont nous allons indiquer la préparation et les propriétés révélatrices.

Le sulfate de méthylparamidophénol, plus connu sous le nom de *métol* (2), peut être, comme on le sait, associé à l'hydroquinone pour donner un révélateur doué de certaines qualités que ne possèdent pas ces deux substances révélatrices employées isolément. Nous avons supposé qu'on pouvait peut-être attribuer ces nouvelles propriétés à la formation d'une véritable combinaison entre ces deux substances dont l'une, l'hydroquinone, a un caractère exclusivement acide, tandis que l'autre a une fonction nettement basique. Notre hypothèse a pu être, en effet, confirmée par l'expérience, car nous sommes arrivés à isoler une combinaison définie de ces deux corps.

Préparation de la combinaison. — On mélange des solutions aqueuses saturées de métol et d'hydroquinone dans la proportion de deux molécules de métol pour une molécule d'hydrogène, puis on sature par du sulfite de soude anhydre. On obtient après quelques instants un précipité abondant se présentant sous forme de paillettes blanches, fondant sans décomposition vers 135°. Ce point de fusion est notablement différent de celui de l'hydroquinone qui est de 169° et de celui du métol base qui fond à 87°. Cette combinaison est soluble dans l'eau froide : l'eau dissout 1 °/₀ de produit à 15°, il est plus soluble à chaud (10 °/₀ à 100°), il cristallise facilement par refroidissement de la solution saturée à chaud. Il est très soluble dans l'alcool froid (20 °/₀ à 15°) et peu soluble à froid dans le benzène, l'éther et le chloroforme (3). L'acétone est le meilleur dissolvant de la métoquinone, 100 centimètres cubes d'acétone en dissolvent 35 °/₀ environ à la température ordinaire. Quand on la chauffe en présence de solutions acides étendues la combinaison se dédouble en hydroquinone et sel de méthylparamidophénol correspondant à l'acide employé. Cette propriété permet de déterminer la composition de la substance et de montrer qu'elle renferme deux molécules de métol pour une d'hydroquinone. Cette composition est justifiée par le rendement que l'on obtient en produit pur dans la préparation.

(1) *Bull. Soc. Fr. Phot.* 1903, 107. — (2) Nom que lui a donné la maison Auff et C[ie], de Feuerbach.
(3) Nous avons utilisé cette propriété pour la préparation de révélateurs liquides très concentrés.

Théorie de la réaction. — On peut admettre que le sulfite de soude agissant comme alcali sur le sulfate de méthylparamidophénol (métol) le décompose d'après l'équation suivante en libérant la base du métol.

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH(CH^3) \dfrac{(SO^4H^2)}{2} \\ O \end{cases} + SO^3Na^2 = 1/2\ SO^4Na^2 + SO^3HNa + C^6H^4 \begin{cases} AzH(CH^3) \\ OH \end{cases}$$

Métol (sulfate). — Sulfite de soude. — Bisulfite de soude. — Métol (base).

La base du métol s'unit au fur et à mesure de sa formation avec l'hydroquinone et donne une véritable combinaison saline à laquelle on peut attribuer la formule suivante :

$$\begin{matrix} C^6H^4 \begin{cases} OH\ (1) \\ \overset{(4)}{AzH(CH^3)}\ \overset{(1)}{OH} \end{cases} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad > C^6H^4 \\ C^6H^4 \begin{cases} \underset{(4)}{AzH(CH^3)}\ \underset{(4)}{OH} \\ OH\ (1) \end{cases} \end{matrix}$$

Cette combinaison est peu soluble dans les solutions saturées de sulfite de soude. La facilité avec laquelle le corps obtenu ainsi régénère ses composants sous l'influence des acides étendus permet de supporter que la réaction a eu lieu sans élimination d'eau. L'hydroquinone aurait donc simplement remplacé l'acide sulfurique du sulfate de méthylparamidophénol.

Nous avons donc désigné cette nouvelle combinaison sous le nom de MÉTOQUINONE.

a) *Développement des plaques.* — I. La métoquinone jouit de propriétés révélatrices très intéressantes que ne possèdent ni le métol, ni l'hydroquinone, ni le mélange de ces deux substances. *Elle développe avec la seule adjonction de sulfite alcalin* comme le chlorhydrate de diamidophénol. Son action révélatrice, en présence du sulfite de soude seul est plus lente que celle du diamidophénol (environ 2 fois moins rapide), mais elle donne des images d'une intensité et d'une transparence dans les noirs tout à fait comparables à celles obtenues avec ce révélateur.

Nous avons déterminé qu'elle était dans ces conditions la meilleure formule de développement en étudiant, d'une part l'influence de la proportion de sulfite, d'autre part celle de la quantité de réducteur.

Voici la formule de révélateur normal qui nous a paru la meilleure :

Eau	1000 grammes	
Métoquinone	9 »	
Sulfite de soude anhydre	60 »	[1]

Cette solution est incolore et se conserve indéfiniment en flacons bouchés, sans la moindre altération. En flacons débouchés elle se colore très lentement et n'acquiert une teinte appréciable qu'après plusieurs mois, sans que, du reste, son activité révélatrice ait été modifiée. La solution ne se colore pas pendant le développement et le liquide ayant servi peut être utilisé pour une autre opération sans qu'il soit nécessaire de prendre de précautions spéciales pour sa conservation. Le révélateur peut être employé jusqu'à épuisement sans coloration appréciable de la solution. Enfin le liquide, en raison probablement de cette inoxydabilité à l'air ne tache pas les doigts.

II. Le révélateur à la Métoquinone est jusqu'ici le seul révélateur pouvant être à volonté employé avec ou sans alcali sans que l'addition de ce dernier corps provoque le voile de l'image. L'addition de carbonates alcalins dans les développateurs renfermant ce nouveau produit augmente très notablement l'énergie réductrice de la solution. Avec 1 gramme de carbonate de soude on a déjà un effet accélérateur très marqué et, avec 2 $^0/_0$ on obtient le maximum d'effet. La rapidité du développement est environ 2 fois et demi plus grande en présence du carbonate de soude que sans l'addition de cette substance. Le carbonate de potasse agit comme le carbonate de soude.

L'image obtenu est moins transparente que celle formée avec le sulfite alcalin seul, mais elle est plus vigoureuse. On peut utiliser avantageusement le révélateur additionné de carbonate alcalin pour les clichés peu posés et le liquide peut-être utilisé jusqu'à épuisement.

La formule de révélateur normal avec addition de carbonate de soude qui nous a paru la meilleure est la suivante :

Eau	1000 grammes
Métoquinone	9 »
Carbonate de soude	10 »
Sulfite de soude anhydre	60 »

(1) On dissout d'abord la métoquinone dans l'eau puis on ajoute le sulfite de soude.

III. La remarquable solubilité de la métoquinone dans l'acétone, rend l'emploi de ce réactif particulièrement avantageux comme succédané des alcalis dans la préparation des développateurs à la métoquinone. Pour constituer le révélateur, on peut : soit faire une solution saturée de métoquinone dans l'acétone (solubilité 33 °/₀ dans 100 centimètres cubes d'acétone) et ajouter une petite quantité de cette solution dans le volume correspondant de solution sulfitique, soit additionner d'acétone le révélateur ordinaire au sulfite de soude. On ajoute l'acétone en quantité variable suivant l'énergie réductrice que l'on désire obtenir.

De petites quantités d'acétone ont déjà un effet très marqué. Le pouvoir réducteur augmente lorsqu'on fait croître la quantité d'acétone jusqu'à 5 centimètres cubes pour 100 centimètres cubes de révélateur.

Voici deux formules de révélateurs normaux suivant qu'on emploie la solution saturée de métoquinone dans l'acétone ou bien qu'on ajoute l'acétone au révélateur ordinaire.

1) Solution saturée de métoquinone dans 30 centimètres cubes d'acétone [1]

Eau	1000 grammes
Sulfite de soude anhydre	60 »

2)

Eau	1000 grammes
Métoquinone	9 »
Sulfite de soude	6 »
Acétone	3 »

Le développateur possède déjà une énergie suffisante lorsqu'on diminue notablement la proportion de métoquinone et d'acétone indiquées dans les formules précédentes.

IV. Non seulement ce curieux révélateur peut être additionné d'alcali carbonaté sans voiler l'image, mais on peut même lui ajouter de l'alcali caustique et augmenter ainsi considérablement son énergie. En additionnant 100 centimètres cubes de révélateur normal de 0,5 gr. de lithine caustique, la rapidité du développement est environ 2 fois plus grande qu'avec le carbonate de soude et 5 fois plus grande qu'avec le sulfite de soude seul. En portant à 1 gramme la quantité de lithine caustique on obtient le maximum d'effet. La solution possède ainsi une énergie révélatrice considérable qui permet de tirer un parti très avantageux des clichés sous exposés.

V. Le formosulfite est comme on le sait un composé qui remplit à la fois le rôle de l'alcali et du sulfite alcalin. Il donne de très bons résultats avec ce nouveau développateur. Voici la formule du révélateur qui nous a donné les meilleurs résultats avec ce corps.

Eau	1000 grammes
Métoquinone	9 »
Formosulfite	60 »

Au point de vue de l'énergie révélatrice, le formosulfite fonctionne avec la métoquinone comme les carbonates alcalins, tandis qu'il se comporte comme alcali caustique avec divers autres révélateurs, l'hydroquinone par exemple.

VI. Le révélateur à la métoquinone est très sensible à l'action du bromure de potassium. Avec 2 à 3 centimètres cubes de solution de bromure à 10 °/₀ pour 100 centimètres cubes de révélateur, l'effet retardateur est déjà très marqué. Cette propriété permet donc de tirer un parti très avantageux des clichés surexposés.

b) *Développement des papiers.* — Les remarquables propriétés de ce révélateur, d'être sensible à l'action de petites quantités d'alcali sans que ses solutions se colorent d'une façon appréciable, le rendent particulièrement avantageux pour le développement des papiers au gélatino-bromure.

Déjà en présence du sulfite de soude seul avec la formule du révélateur normal que nous avons adoptée pour les plaques, on obtient des noirs d'une intensité très voisine de celle que donne le diamidophénol ainsi que des blancs très purs. L'addition d'une faible quantité d'alcali au révélateur n'altère nullement l'éclat des blancs et augmente l'intensité des noirs qui devient alors supérieure à celle que donne le révélateur au diamidophénol.

Voici la composition que nous proposons pour le développement des papiers au gélatino bromure.

Eau	1000 grammes
Métoquinone	9 »
Sulfite anhydre	60 »
Carbonate de soude anhydre	10 »
Solution de bromure à 10 °/₀	10 cent. cubes

On peut, avantageusement, remplacer le sulfite et le carbonate alcalin par le *Formosulfite.* La composition du révélateur normal avec formosulfite est la suivante.

Eau	1000 grammes
Métoquinone	9 »
Formosulfite	60 »

On obtient avec ce révélateur des images comparables à celles qui résultent de l'emploi de la

(1) La solution de métoquinone dans l'acétone doit être conservée dans des flacons bien bouchés, sans quoi elle absorbe lentement l'oxygène de l'air et se colore en brun.

formule précédente renfermant un carbonate alcalin. Le révélateur à la métoquinone présente donc pour le développement des papiers au gélatino bromure d'argent un grand intérêt.

Conclusions. — La métoquinone constitue donc un révélateur nouveau très remarquable aussi bien pour le développement des plaques que pour celui des papiers au gélatinobromure. Non seulement, il vient augmenter la liste jusqu'ici si restreinte, des révélateurs fonctionnant sans alcali qui possèdent le grand avantage de ne pas altérer la gélatine, mais il offre, en outre, les avantages suivants qui n'avaient pu être réalisés jusqu'ici dans les autres révélateurs de la même classe.

1° Les solutions même non bouchées, se conservent sans altération appréciable ;

2° Il est possible de développer un grand nombre de clichés dans le même bain en faisant servir celui-ci jusqu'à épuisement.

3° On peut augmenter l'énergie réductive du développateur dans des proportions plus ou moins grandes par l'addition d'alcalis carbonatés, caustiques, ou mieux par l'emploi du Formosulfite sans risquer de voiler les clichés. Cette propriété donne une très grande élasticité au révélateur.

4° Le révélateur est sensible à l'action du bromure de potassium ce qui permet de tirer parti des clichés surexposés.

Edinol. — L'Edinol est un chlorhydrate de *m*-amido-*o* oxybenzylalcool qui vient d'être mis dans le commerce par les Farbwerke Fr. Bayer et Cie d'Elberfeld. L'Edinol rappelle le métol par son énergie et sa puissance d'opacité, il faut néanmoins pousser le développement plus loin qu'avec ce révélateur car l'image baisse peu à peu dans le bain de fixage.

Facilement soluble dans l'eau, l'Edinol présente l'avantage de permettre la préparation de révélateurs concentrés. Voici différentes formules de développateurs :

I			II	
Eau	100	dissoudre dans l'ordre indiqué et étendre à 200 cent. cubes	Eau	1000
Sulfite de sodium	20		Sulfite de sodinm	25
Edinol	10		Edinol	4
Carbonate de sodium	50		Lithine	2

La formule I donne un révélateur concentré que l'on étend pour l'usage de 5 à 10 fois son volume d'eau. On peut obtenir également des solutions concentrées en remplaçant l'hydrogène du groupe OH par le sodium ou le potassium ; ce que l'on fait en additionnant d'alcali caustique de l'Edinol en suspension dans une solution de sulfite de sodium. Ces liqueurs concentrées peuvent supporter une grande dilution ; elles sont particulièrement propres au développement des vues instantanées car elles ne donnent pas de dureté.

Les solutions d'Edinol et de métabisulfite de potassium ou de sulfite de sodium se conservent facilement.

Le révélateur à base d'Edinol attaque très peu la couche de gélatine ; il ne produit pas de coloration jaune sur les plaques ou papiers et ne tache pas les doigts. L'addition de bromure de potassium ralentit l'action développatrice et ménage les blancs. Comme retardateur, le bicarbonate de sodium agit également.

L'édinol donne aussi de bons résultats avec les papiers au gélatino-bromure.

Imogène sulfité. — L'Actien Gesellschaft für Anilin-Fabrikation de Berlin a depuis quelque temps lancé sur le marché un produit qu'elle désigne sous ce nom. Ce n'est pas à proprement parler une nouvelle substance douée de propriétés développatrices, c'est une combinaison de révélateurs connus auxquels est uniformément incorporée la quantité nécessaire de sulfite de sodium. Cette préparation se présente sous forme de poudre qu'il suffit de dissoudre dans 12 fois son poids d'eau. Comme alcali on emploie une solution saturée à froid de carbonate de soude. A l'aide de ces deux solutions on peut diriger la marche du développement à volonté. Pour des plaques correctement posées on prendra 2 volumes de la solution de sulfite et 1 volume de la solution de soude. Si on doit développer des plaques dures ou quand il y a sous exposition on ajoute 2 volumes d'eau à la combinaison sus-dite, tandis qu'en cas de sur-exposition ou de plaques tout à fait faibles on ajoute de 5 gouttes à 5 centimètres cubes d'une solution de bromure de potassium à 10 % pour 60 centimètres cubes de révélateur. Pour obtenir des négatifs très chargés on emploie les solutions révélatrices par parties égales en ajoutant 10 gouttes de solution de bromure de potassium à 10 % par chaque 80 centimètres cubes.

Pyrophane. — Sous ce nom (1) les « Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer » d'Elberfeld désignent une nouvelle substance développatrice formée par un produit de condensation du pyrogallol avec la diméthylamine. Ce produit se présente sous forme de petits cristaux jaunâtres facilement solubles dans l'eau.

La solution de pyrophane a une réaction alcaline et développe l'image latente sans alcalis avec

(1) *Chem. Ind.* 1902, 491.

une seule addition de sulfite ; elle ne colore pas la gélatine et elle supporte aussi bien que le pyrogallol les corrections de surexposition par le bromure de potassium.

Urée. — Les dernières recherches du Dr Reiss [1] l'ont amené à la découverte d'un révélateur qui ne dérive ni de la benzine ni de la naphtaline : l'urée. Comme la plupart des substances révélatrices, l'urée ne développe pas en solution pure, l'adjonction d'un alcali lui est nécessaire. Les essais de l'auteur ont été faits non avec de l'urée pure mais avec de l'urine humaine, puis plus tard il a vérifié que les résultats obtenus avec l'urine fraîchement émise se reproduisaient avec l'urée chimiquement pure.

Jusqu'ici la réduction n'est pas suffisante pour être utilisée au développement, l'image est beaucoup trop faible. Seulement au lieu de l'eau utilisée pour diluer les révélateurs actuels, on peut dans beaucoup de cas prendre de l'urine, liquide qui contient une assez grande quantité d'un agent réducteur. Des expériences faites avec un développateur à base de pyrogallol ont été tout à fait concluantes.

III. — Renforçateurs et Réducteurs

Renforcement a l'argent [2]. — Les clichés sont d'abord trempés dans une solution A pour éviter le décollement de la gélatine, puis on les immerge dans le renforçateur que l'on prépare en prenant 1 p. de B., 1 p. de C et 30 p. d'eau. Ces liqueurs A, B, C sont ainsi composées :

	A	B	C
Eau	100 cent. cubes	100 cent. cubes	100 cent. cubes
Acide azotique	5 gouttes	—	—
Alun de chrôme	5 grammes	—	—
Acide gallique	—	10 grammes	—
Azotate d'argent	—	—	2 grammes

On laisse séjourner jusqu'à obtention de la teinte désirée.

Renforcement des épreuves au platine [3]. — Les épreuves au platine insuffisamment tirées ou provenant de négatifs trop faibles peuvent être améliorées par un renforcement physique à l'argent. On prépare les deux solutions :

	I	II
Eau	30 centimètres cubes	100 centimètres cubes
Acide citrique	1,5 gramme	—
Hydroquinone	0,1 »	—
Azotate d'argent	—	5 grammes

Au moment de l'emploi on ajoute à 30 centimètres cubes de la solution I, 1 centimètre cube de la solution II.

L'épreuve bien lavée dans une solution acide après le développement, puis passée à l'eau est soumise au renforçateur en agitant constamment. L'intensité augmente en tirant vers le brun ; si l'on désirait des tons absolument noirs, il faudrait procéder à un virage au platine.

Renforçateur au sulfocyanure de mercure [4]. — Le cliché est lavé à fond après le fixage, puis plongé dans le bain suivant :

Sulfocyanure de mercure	10 grammes
Chlorure de sodium	10 »
Eau	500 »

Diminution des contrastes dans les épreuves au platine [5]. — On arrive à diminuer les contrastes trop grands des images sur papier au platine par l'emploi d'un traitement préalable au carbonate de sodium avant le développement.

Avant de procéder au développement d'une image dont le cliché présente trop de contrastes, on fait flotter l'image sur un bain contenant 1,6 % de carbonate de sodium. Cette action du bain alcalin peut durer de 5 à 20 secondes ; plus elle a de durée, plus les contrastes sont atténués.

IV. — Procédés positifs

Photographies positives sur papier obtenues directement [1]. — Voici le mode opératoire adopté : 1° Révéler sans fixer ; 2° Solariser ; 3° Enlever l'argent réduit ; 4° Révéler de nouveau ; 5° Fixer.

On tire, non sur une plaque mais sur un papier au gélatinobromure, et l'on développe. Le développement terminé, on lave l'épreuve et on l'expose au grand jour. L'épreuve prend alors une teinte grise ou violacée. On mouille alors bien l'épreuve et l'on rentre au laboratoire. L'argent réduit est alors oxydé en traitant par une solution d'acide chromique à 2 %. En 30 secondes l'opération est terminée et il est inutile d'insister plus longtemps car l'on risque d'altérer la gélatine. Ce traitement est suivi d'un lavage afin d'éliminer l'acide chromique.

On procède alors à un second développement et, cette fois, le positif apparaît ; on laisse monter jusqu'à ce que les blancs commencent à devenir gris. C'est avec le diamidophénol que l'on obtient

(1) *Bull. Soc. Franc. Phot.* 1902, 451. — (2) *Bull. Soc. Franc. Phot.* 1902, 309.
(3) *Loc. cit.*, 1902, 467. — (4) *Bull. Soc. Franc. Phot.*, 1902, 511. — (5) *Loc. cit.* 1902, 467.

les meilleurs résultats car ce révélateur fonctionne sans alcalis. Tandis que le chromate d'argent est soluble dans le sulfite de sodium ce sel ne se dissout pas dans les alcalis; on comprend alors l'intérêt qu'il y a à utiliser un révélateur fonctionnant avec le sulfite de sodium seul. Le métol, qui peut s'employer presque sans alcali, réussit également bien mais l'opération est plus lente. Il ne reste plus qu'à fixer pour enlever les dernières traces de sel d'argent libre. Cette opération doit se faire dans l'obscurité. Pour purifier l'épreuve ainsi obtenue, épreuve développée un peu brutalement par suite du procédé lui-même, on la plonge dans une solution de ferricyanure de potassium à 1 : 1000 ; les blancs s'éclaircissent alors.

Modification au procédé a la gomme bichromatée. — M. Foxlée (1) a découvert une très intéressante modification. Voici le mode opératoire suivi :

On laisse nager du papier bien encollé sur une dissolution de gélatine à 2 %. Pour enduire le papier avec plus de facilité on prend deux feuilles dos à dos, puis on les tire doucement à travers la solution chaude de gélatine et on les suspend pour les sécher. Les feuilles sèchent alors sans se gondoler. Après le séchage, on coupe 25 millimètres de chaque côté et on sépare les deux feuilles.

La sensibilisation se fait en faisant flotter le papier dans le bain suivant :

Eau	1000 grammes
Bichromate de potassium	25 »

On sèche dans l'obscurité. Il faut impressionner l'épreuve jusqu'à ce que tous les détails soient venus dans les grandes lumières. On lave alors à l'eau courante jusqu'à ce que tout le bichromate soit dissous. Quand le lavage est complet l'épreuve regardée par transparence ne doit plus laisser voir dans les détails et les lumières de coloration citron. Après dessiccation on peut conserver l'épreuve pendant des semaines et même l'exposer à la lumière.

La solution de pigment à laquelle on va soumettre l'épreuve va agir comme si elle avait subi elle-même l'action de la lumière et les parties insolées reporteront sur elle l'influence qu'elles auront subie.

On prend le pigment colorant parmi les couleurs en tubes de préférence. La pratique apprend la dose à employer et il n'est pas possible d'indiquer de dosage car certaines teintes sont plus riches que d'autres.

La solution B pour pigment est ainsi composée :

	A	B
Gomme turque extra.	100 grammes	—
Acide phénique.	2 gouttes	—
Eau	208 grammes	8 centimètres cubes
Solution A	—	16 » »
Glycérine.	—	8 » »
Acide acétique cristallisable	—	12 » »

La solution de pigment, à laquelle on a incorporé le pigment à la palette, est étendue sur l'épreuve au moyen d'un pinceau large avec régularité. On laisse sécher. En faisant flotter l'épreuve dans l'eau froide, gélatine en dessous, elle se développe facilement. Ce développement peut se faire plus tard, l'épreuve pouvant se conserver deux semaines.

Procédé a la gomme bichromatée. — M. Sanchez a (2) donné pour l'emploi de ce procédé une série de documents très précis.

Comme matière première il recommande un bon papier tel que les papiers Michallet, Lalanne, Montgolfier, Ingres et Canson. La gomme du Sénégal est la meilleure. On la prend en morceaux. La gomme vieille donne les résultats les plus satisfaisants. On fait une solution à 35 % à laquelle on ajoute un peu d'acide phénique pour empêcher une trop forte fermentation.

Les couleurs Bourgeois en tubes sont très recommandables.

	Noir	Marron	Bistre	Sanguine	Terre d'Ombre	Sépia	Bleu	Gris	Sienne
Noir bougie	0,6 gr.	0,6 gr.	—	0,05 gr.	—	—	—	—	—
Ocre bougie	0,25 »	0,55 »	—	—	—	—	—	—	—
Indigo	0,10 »	0,25 »	—	—	—	—	1 gr.	—	—
Solution de bichromate d'ammoniaque à 10 %	5 c. c.	5 c. c.	5 c. c.	6 c. c.	5 c. c.	6 c. c.	6 c. c.	4 c. c.	4 c. c.
Solution de gomme à 35 %	5 »	5 »	5 »	4 »	5 »	5 »	5 »	6 »	6 »
Glycérine	3 gouttes	3 gouttes	3 gouttes	3 gouttes	3 gouttes	3 gouttes	3 gouttes	3 gouttes	3 gouttes
Acide chlorhydrique. .	2 »	2 »	2 »	2 »	2 »	2 »	2 »	2 »	2 »
Bistre	—	—	18,5 gr.	—	—	—	—	—	—
Ocre rouge	—	—	—	0,95 gr.	—	—	—	—	—
Terre de Sienne brûlée.	—	—	—	—	—	—	—	—	1,25 gr.
Terre d'Ombre	—	—	—	—	2 gr.	—	—	—	—
Sépia	—	—	—	—	—	1 gr.	—	—	—
Gris de Payne	—	—	—	—	—	—	—	1 gr.	—

(1) A. Lacour. — *Bull. Soc. Franc. Phot*, 1902, 361. — (2) *Bull. Soc. Franc. Phot*, 1902, 451.

Il faut appliquer rapidement la mixtion. On commence par étendre de haut en bas soit en longueur, ensuite en largeur, en ayant soin d'égaliser à mesure que l'on met la couche. Quand la feuille est bien couverte on passe un blaireau à poils de chèvre pour écraser le petit grain. On opérera de haut en bas.

Les quantités indiquées doivent fournir 5 feuilles 18 × 24.

Un cliché normal demande 9 degrés pour les noir, bistre, bleu et gris, 11 avec les autres. On développe à l'eau froide que l'on renouvelle de manière à éliminer le bichromate, après quoi l'épreuve est plongée dans une cuvette contenant de l'eau tiède et de la sciure de bois. On agite en portant la température du mélange jusqu'à l'ébullition si c'est nécessaire. Au besoin on dépouillera avec des pinceaux très fins les parties qui sembleront devoir être éclaircies.

V. — Virages

Virage au ferricyanure d'uranium. — Pour avoir des blancs purs au lieu de traiter les épreuves par un seul bain contenant le sel d'uranium et le ferricyanure de potassium, M. Bunc [1] recommande d'abord de plonger l'épreuve dans une solution de ferricyanure de potassium contenant de 2 à 5 °/₀ de sel. On lave pendant un quart d'heure et on immerge dans un bain contenant :

Sel de cuisine	20 grammes
Azotate d'uranium	1 »
Eau	100 »

La *Société anonyme des produits F. Bayer* a mis dans le commerce un virage tout préparé qui, à l'inverse de celui que nous venons d'indiquer, s'emploie en un seul bain. Le ferricyanure alcalin et le sel d'uranium sont mélangés à une proportion convenable de sel alcalin d'un acide organique assurant la stabilité du mélange après dissolution. Ce sel organique joue le rôle de l'acide acétique ordinairement ajouté aux bains de virage.

M. Thurneyssen opère diftéremment [2]. Il prépare d'abord trois solutions :

	A	B	C
Eau	250	250	100
Azotate d'uranium	10	—	—
Ferricyanure de potassium	—	8	—
Carbonate de sodium	—	—	30

Ceci fait il prend 100 centimètres cubes d'eau, 15 centimètres cubes de A, 5 centimètres cubes d'acide azotique de 15 centimètres cubes de B. L'acide azotique empêche la liqueur de précipiter et de salir les blancs.

Ce mélange est versé d'un seul coup sur l'épreuve mouillée appliquée au fond de la cuvette et on maintient le liquide en mouvement. Il est inutile et même nuisible de laisser le liquide prolonger son action au delà de l'apparition du ton sanguine. L'épreuve est alors lavée pour la débarrasser des traces de bain de virage qu'elle renferme. On fait agir alors une solution alcaline préparée en ajoutant à 250 centimètres cubes d'eau quelques gouttes de la solution C. Le premier lavage est sans effet appréciable car le liquide alcalin se sature de l'acide azotique retenu par le papier, mais les traitements ultérieurs ont en effet manifeste ; les blancs se dégagent en même temps que les contrastes sont accentués. Il ne reste plus qu'à laver.

VI. — Photographie des Couleurs

Procédé d'impression directe des couleurs. — Le Dr Neuhaus [3] a essayé de mettre en pratique l'idée émise par Wiener. On mélange des teintures rouges, jaunes et bleues de façon à former une teinture noire sur un papier. En exposant ce papier à la lumière blanche les trois teintures se décolorent et l'on obtient du blanc ; en l'exposant à la lumière jaune, le rouge et le bleu se décolorent et le jaune subsiste. A la lumière rouge on conserve le rouge et à la lumière bleue le bleu. L'expérimentateur s'est efforcé d'augmenter la sensibilité des teintures et par l'addition de chlorophylle il compose une préparation aussi sensible que le papier albuminé. Un peu d'eau oxygénée augmente aussi la sensibilité. Les teintures recommandées sont l'érythrosine, l'uranine et le bleu de méthylène qui, mélangés à de la chlorophylle, sont incorporés dans une couche de gélatine ou de collodion. Après exposition sous des verres colorés on fixe au moyen d'une solution de sulfate de cuivre.

Méthode d'impression des épreuves trichromes par le procédé au charbon sans papiers mixtionnés. — On emploie des glaces collodionnées sur lesquelles on verse la mixtion ; la couche sensibilisée est détachée du verre et exposée sous un négatif convenable. On effectue le développement sur un support provisoire et l'on superpose ensuite les trois monochromes.

(1) *Bull. Soc. Franc. Phot.*, 1902, 284.
(2) *Loc. cit.* 1902, 457.
(3) *Bull. Soc. Franc. Phot.*, 1902, 308.

Voici le mode opératoire proposé par M. Vidal (1). Les glaces nettoyées, talquées et passées au blaireau, sont collodionnées. On prend un collodion résistant contenant 2 % de coton-poudre dissous dans un mélange à parties égales d'alcool et d'éther à 62°. Le coton-poudre doit être pulvérulent.

On collodionne de manière à recouvrir les glaces bord à bord tout autour et on laisse sécher.

Pour préparer les mixtions colorées on fait usage de gélatine Nelson très soluble. On fait gonfler d'abord la gélatine, puis on fait dissoudre au bain-marie et l'on ajoute la quantité d'eau complémentaire pour correspondre à celle indiquée dans la formule ci-contre :

Gélatine	30 grammes
Eau	200 »
Sucre raffiné.	6 »
Glycérine	6 »

A ce mélange on ajoute la matière colorante pour chacune des trois couleurs. Le choix des matières colorantes doit porter sur les pigments rouge, bleu et jaune se rapprochant le plus possible des couleurs théoriques. Ces pigments doivent être en poudre très finement broyée ; ce broyage se fait à l'eau gommée.

On met la couleur en quantité déterminée dans la liqueur maintenue tiède (2) et on filtre, après agitation, sur une mousseline en employant un entonnoir à filtrations chaudes.

La liqueur est versée alors sur les plaques collodionnées, maintenues bien horizontalement sur un support à vis calantes. On verse la mixtion au centre de la plaque et on conduit le liquide jusqu'aux bords avec un triangle de papier bien propre. Pour une glace 9 × 12 il suffit de 10 centimètres cubes.

On laisse prendre la gélatine et met à sécher. En opérant la dessiccation dans des boîtes à chlorure de calcium on arrive plus rapidement au résultat et l'on évite les craquelures que les courants d'air produisent souvent dans la gélatine.

Une fois les glaces mixtionnées sèches on les conserve comme les glaces ordinaires et l'on ne les sensibilise qu'à mesure des besoins.

Le bain sensibilisateur contient 3 % de bichromate d'ammonium ; les glaces doivent y séjourner de 5 à 10 minutes environ. En sortant de ce bain les glaces sont épongées avec du buvard pour les débarrasser de l'excès de liquide puis mises à sécher au laboratoire obscur.

Une fois sèches les glaces sont séparées de la couche de mixtion en incisant tout autour de la couche avec un canif. On expose alors la feuille sensibilisée en plaçant la surface collodionnée contre le négatif. L'exposition est contrôlée à l'aide d'un actinomètre.

Une fois l'insolation terminée il est bon de procéder au développement ; on ne doit pas en tout cas attendre plus de 24 heures. La pellicule à développer est fixée sur un support rigide pour éviter des enroulements ou des distensions ; une glace recouverte de vernis au caoutchouc, et sur laquelle on applique la pellicule avec un rouleau, remplit très bien cet office de support. Comme vernis au caoutchouc on prendra une solution benzénique à 10 % de bon caoutchouc.

Quand on a versé le vernis au caoutchouc sur la plaque il n'est pas nécessaire d'attendre la dessiccation complète pour appliquer la pellicule, on peut le faire dès que le vernis est à l'état poisseux et bien adhérent à la plaque.

Les pellicules de gélatine une fois placées sur leur support on les porte dans une cuvette renfermant de l'eau maintenue à 30-40° ; le développement se fait rapidement.

La dessiccation des pellicules doit être lente parce que sous l'effet de la contraction de la gélatine le collodion pourrait éclater dans les parties non couvertes de mixtion insoluble.

L'alunage après le dernier lavage n'est pas indispensable, si l'on croit devoir y recourir on prend un bain à 2 %.

Après dessiccation on sépare les pellicules de leurs supports et, les posant à plat sur le côté de l'image, on les débarrasse du caoutchouc qu'elles ont entraîné à l'aide d'un frottement progressif avec le doigt. La pellicule est alors prête.

Une fois les trois monochromes obtenus, on les superpose pour former l'image trichrome complète et l'on juge de sa valeur par transparence. Ce n'est qu'après cet essai que l'on procède au soudage du tout à l'aide de la gélatine en solution à 5 %. Si l'on juge des retouches nécessaires pour ajouter de la valeur à l'épreuve, on opère au pinceau si les retouches sont locales. Pour cela il faut reporter les pellicules sur une plaque recouverte de vernis au caoutchouc et l'y faire bien adhérer. Comme bains de retouche on se servira de ceux qui ont été indiqués par MM. Lumière (3).

On immergera dans une solution de sulfate de cuivre à 5 % pour fixer les couleurs.

Le collage sur papier se fait à la gélatine. On peut si l'on veut traiter les pellicules par un mélange d'alcool et d'éther pour les débarrasser du support en collodion.

---

(1) *Loc. cit.* 1903, 138.
(2) L'auteur n'a pas spécifié ce point dans le mémoire original ; il n'indique rien à ce sujet.
(3) *Mon. Scient.* 1902, 409.

SUR LA DESTRUCTION DU VOILE PHOTOGRAPHIQUE DIT « VOILE DICHROIQUE »

Par **MM. A. L. Lumière** et **A. Seyewetz**

Nous avons déterminé dans une étude spéciale que nous nous réservons de communiquer prochainement, les différentes causes de production du voile photographique connu sous le nom de « voile dichroïque ».

Ce voile spécial est caractérisé, comme on le sait, par la fluorescence que prend le substratum organique des plaques photographiques (gélatine) après le développement et le fixage.

La coloration que l'on observe ainsi varie notablement suivant les conditions multiples de sa production. Elle est rougeâtre, rouge, rouge orangé ou violette par transparence, tandis qu'elle paraît vert jaunâtre, verte, bleue ou jaune verdâtre par réflexion. De plus, le cliché examiné à la lumière réfléchie est opaque et semble avoir été fixé incomplètement.

L'étude approfondie que nous avons faite de la nature du voile dichroïque et des causes de sa formation nous a montré que ce voile prend naissance tantôt dans l'opération du développement, tantôt dans celle du fixage.

1° Cet accident se produit dans le développement toutes les fois que le révélateur renferme un dissolvant du bromure d'argent (hyposulfite de soude, ammoniaque, cyanure de potassium, etc.) Dans le cas où ce dissolvant est l'hyposulfite de soude, il ne faut qu'une très petite quantité de cette substance pour produire le phénomène.

2° Le voile dichroïque prend naissance dans le bain de fixage, si ce dernier est additionné d'une petite quantité de révélateur et de sulfite de soude pour les réducteurs du type diamidophénol et, en outre, d'un excès de carbonate alcalin pour les révélateurs alcalins.

Ainsi si un cliché est insuffisamment lavé en sortant du développateur, s'il retient une petite quantité de révélateur quand on le plonge dans le bain de fixage, il donne du voile dichroïque.

Enfin, nous avons observé que toutes conditions égales d'ailleurs, les causes suivantes favorisent la production du phénomène : manque de pose, substances augmentant le pouvoir réducteur du révélateur (sulfite de sodium, alcalis) et prolongation du développement si le voile se forme dans le révélateur.

Nous avons constaté que le voile dichroïque ne renferme pas de bromure d'argent. Il est vraisemblablement formé par un composé argentique très riche en argent et renfermant une petite quantité de la matière organique provenant du substratum. Sa composition nous parait devoir être rapprochée de celle de la substance connue sous le nom de *collargol*.

Ce composé argentique qui est obtenu en traitant un sel d'argent soluble par un réducteur en présence d'une matière organique colloïdale, paraît avoir des propriétés très voisines de celles du voile dichroïque. M. Hanriot [1] a montré récemment que le collargol, qui renferme 87 $^0/_0$ d'argent environ, donne par électrolyse un composé à fonction acide insoluble dans l'eau, renfermant tout l'argent et la matière organique. Ce corps qui se dépose au pôle positif se dissout facilement dans les alcalis en régénérant le collargol.

Si le voile dichroïque n'est pas constitué par de l'argent pur, il renferme en réalité une très grande quantité de ce métal et les réactifs chimiques paraissent agir sur lui comme s'il était constitué par de l'argent pur.

Nous avons remarqué que les divers traitements permettant de transformer l'argent soit en sulfure, soit en composés oxydés, agissent sur ce voile dichroïque et en détruisent la couleur intense en la ramenant à celle beaucoup plus faible du sulfure ou de l'oxyde d'argent. Il est probable qu'on détruit ainsi la combinaison de l'argent avec la matière organique.

Nous basant sur les observations précédentes nous avons essayé de détruire le voile dichroïque par les divers moyens suivants :

A. — Transformation de l'argent de l'image et de l'argent du voile en un composé noir stable tel que le sulfure.

B. — Traitement du cliché par les dissolvants habituels de l'argent (affaiblisseurs).

C. — Transformation de l'argent de l'image et de l'argent du voile en un composé insoluble pouvant être réduit par un révélateur.

D. — Traitement par des oxydants.

Avant d'examiner les divers moyens que nous avons utilisés pour faire disparaître cet accident nous ferons observer que le voile formé dans le révélateur est beaucoup plus superficiel que celui produit dans le fixateur ; nous donnerons la cause de ce phénomène dans notre étude citée plus haut.

(1) Comptes rendus de l'*Académie des Sciences*, 1903, p. 680.

Nous appellerons *voile superficiel* celui formé dans le révélateur et *voile profond* celui produit dans le fixateur.

Ces deux voiles se comporteront d'une façon différente vis-à-vis des réactifs que nous allons examiner, les uns agissant plus facilement à la surface de la couche, les autres exerçant surtout leur action dans les parties les plus profondes.

A. — Transformation du composé argentique du voile dichroïque en sulfure.

En traitant des clichés présentant le voile dichroïque par l'hydrogène sulfuré ou les sulfures alcalins, (sulfures de sodium, de potassium et d'ammonium) on constate que la coloration noircit peu à peu, mais assez lentement, probablement par suite de la formation du sulfure d'argent.

La réaction est excessivement lente avec l'hydrogène sulfuré, notablement plus rapide avec les sulfures alcalins et surtout les polysulfures, mais l'alcalinité de ces composés altère la gélatine qui tend à se décoller des plaques si l'intensité du voile dichroïque est suffisante pour nécessiter un séjour prolongé du cliché dans le sulfure. Nous avons reconnu qu'avec l'hydrogène sulfuré naissant on peut obtenir la sulfuration plus rapidement qu'avec la solution d'hydrogène sulfuré, sans avoir à redouter les inconvénients des sulfures alcalins. On arrive à ce résultat en ajoutant une petite quantité d'acide tartrique ou citrique dans une solution d'hyposulfite de soude.

Il se produit bien dans ces conditions un léger dépôt de soufre à la surface du cliché, mais on l'enlève facilement en frottant la couche avec un tampon d'ouate. On peut remarquer que la sulfuration du voile dichroïque a lieu beaucoup plus facilement avec le voile superficiel qu'avec le voile profond.

On a déterminé quelle était avec les divers réactifs sulfurants la concentration la plus favorable à la destruction du voile dichroïque tout en attaquant le moins possible la couche gélatinée.

Pour l'hydrogène sulfuré la solution saturée étendue de son volume d'eau a donné les meilleurs résultats. Avec le sulfure d'ammonium on a reconnu qu'une solution renfermant des volumes égaux d'eau et de sulfure d'ammonium neutre (sulfure d'ammonium jaune saturé d'hydrogène sulfuré et étendu de son volume d'ammoniaque ordinaire) est la plus favorable à la destruction du voile. Le foie de soufre en solution à 5 $^0/_0$ donne des résultats comparables à ceux fournis par le sulfure d'ammonium. Le sulfure de sodium peut être utilisé en solution saturée par l'hydrogène sulfuré (sulfhydrate de sulfure) étendu de son volume d'eau. On ne peut pas l'employer à l'état de sulfure neutre cristallisé à cause de sa causticité, car il désorganise la gélatine.

B. — Traitement du cliché par les dissolvants habituels de l'argent (affaiblisseurs)

Nous avons essayé l'action des différents dissolvants directs de l'argent utilisés comme affaiblisseurs. Voici les résultats obtenus avec chacun d'eux. *Le sulfate cérique*, dissout le voile dichroïque, mais dissout en même temps l'image, de sorte que pour faire disparaître le voile il faut affaiblir l'image. *Le ferricyanure de potassium et l'hyposulfite de sodium,* se comportent comme le sulfate cérique.

Le *permanganate de potassium et l'acide sulfurique* (formules Namias) donnent les mêmes résultats que les affaiblisseurs précédents.

Le *bichromate de potassium et l'acide sulfurique* agissent comme les autres affaiblisseurs et attaquent l'image en même temps qu'ils dissolvent le voile.

On sait que le *persulfate d'ammonium* (légèrement acidulé par l'acide sulfurique) qui est utilisé pour l'affaiblissement des clichés n'attaque pas sensiblement les parties superficielles de l'image, mais qu'il dissout surtout les couches d'argent les plus opaques et se comporte comme s'il exerçait son action depuis le fond de la couche jusqu'à sa surface.

Cette curieuse propriété rend le persulfate d'ammonium particulièrement propre à la dissolution de l'argent constituant le voile dichroïque profond.

Le persulfate enlève en effet très facilement le voile formé dans le fixateur (voile profond) sans attaquer sensiblement l'image, pourvu qu'on prenne la précaution d'arrêter l'action du persulfate en plongeant le cliché dans une solution de sulfite ou de bisulfite de soduim aussitôt que le voile a été dissous.

Le voile formé dans le révélateur (voile superficiel) est bien également dissous par le persulfate d'ammoniaque, mais comme il ne se trouve pas suffisamment dans les parties profondes de la couche, l'image se dissout en partie. L'emploi du persulfate d'ammoniaque acidulé permet donc, lorsqu'il s'agit de voiles dichroïques d'une intensité suffisante, de reconnaître si ce voile a été formé dans le révélateur ou dans le fixateur.

Nous avons reconnu qu'on obtient de bons résultats avec la solution de persulfate d'ammonium à 3 $^0/_0$. L'augmentation de la concentration n'active pas sensiblement la rapidité de disparition du voile.

C. — Transformation du composé argentique du voile en un composé insoluble pouvant être réduit par un développateur

Nous avons essayé de transformer l'argent de l'image et en même temps celui du voile en un composé insoluble dans l'eau, mais pouvant être facilement retransformé en argent métallique sous l'influence des développateurs. Tels sont, le chlorure d'argent, en traitant l'image par le perchlorure de fer, le bromure et l'iodure que l'on forme par l'action de l'eau bromée ou iodée sur l'image, le ferricyanure obtenu avec le ferricyanure de potassium.

Toutes ces substances font bien disparaître le voile dichroïque, mais l'argent réduit qui résulte du traitement de ces sels d'argent insolubles par un révélateur est plus opaque que l'argent primitif. Il se produit alors un voile d'argent réduit d'une couleur jaunâtre plus ou moins opaque peu favorable au tirage des épreuves. Ces procédés ne sont donc pas recommandables.

D. — Traitement par les oxydants

Nous avons enfin essayé l'action des oxydants dans le but de transformer l'argent de l'image et en même temps celui du voile en oxyde d'argent ou en tout autre composé oxydé dont la faible opacité permet de supprimer pour le tirage les inconvénients du voile dichroïque.

Dans cet ordre d'idées, nous avons examiné l'action du persulfate d'ammonium neutralisé par un alcali faible. Ainsi neutralisé, le persulfate d'ammonium ne dissout plus l'argent de l'image comme lorsqu'il est légèrement acide. Aussi l'utilise-t-on à l'état neutre pour la destruction de l'hyposulfite de soude sans crainte de dissoudre l'image. Son action sur l'image se manifeste à la longue par un léger renforcement. Cette identification est peut-être due à la formation d'un oxyde d'argent mais ce n'est pas l'oxyde normal car il ne se dissout pas dans l'ammoniaque.

Nous avons constaté que le persulfate d'ammoniaque neutre est sans action appréciable sur le voile dichroïque. Il en est de même des iodates et de l'acide iodique, de l'eau oxygénée neutre ou acidulée. La seule action oxydante qui nous ait paru intéressante, sans que nous ayons pu jusqu'ici élucider la théorie exacte, est celle produite par le permanganate de potassium neutre.

Action du permanganate de potassium sur le voile dichroïque. — Lorsqu'on fait agir une solution de permanganate de potassium à 1/1000 sur une image présentant le voile dichroïque, le permanganate dissout totalement au bout de quelques instants ce voile, quelle que soit son intensité. Il se dépose dans la couche, de l'oxyde de manganèse. En plongeant ensuite le cliché dans une solution de bisulfite de sodium, on dissout l'oxyde de manganèse et toute trace de l'accident a disparu sans que l'image ait été affaiblie. On constate pourtant que la couleur de l'image a été modifiée, elle est devenue plus brunâtre. D'autre part, lorsqu'on examine par réflexion l'image sèche on peut observer qu'elle présente sur les parties correspondantes aux plus grandes épaisseurs d'argent réduit, des places miroitantes qui ne changent nullement la valeur relative des demi-teintes quand on examine l'image par transparence.

L'action du permanganate se manifeste aussi bien sur le voile formé dans le fixateur que sur celui qui prend naissance dans le révélateur aussi ce procédé paraît-il être le plus efficace de tous ceux que nous avons examinés jusqu'ici.

Conclusions

Parmi les divers procédés que nous venons d'indiquer pour la destruction du voile dichroïque, il convient donc de donner la préférence aux trois suivants :

1° Traitement du cliché par le persulfate d'ammonium suivi d'un fixage au bisulfite de sodium qui n'est applicable qu'au voile profond.

2° Transformation de l'argent en sulfure par l'hydrogène sulfuré naissant (hyposulfite de sodium additionné d'acide citrique), qui est surtout applicable au voile formé dans le révélateur, c'est-à-dire justement celui que ne peut enlever le persulfate d'ammonium sans dissoudre en même temps l'image.

Ces deux procédés permettent dans le cas d'un voile dichroïque intense de déterminer s'il a pris naissance dans le révélateur ou dans le fixateur.

3° Enfin, action du permanganate de potassium neutre suivi d'un traitement au bisulfite de sodium *qui s'applique à tous les cas et qui est le procédé donnant les meilleurs résultats.*

SYNTHÈSES DANS LE GROUPE DE LA TROPINE

Par **M. Richard Willstätter**

(*Suite*) (1).

III. — Synthèse du tropane et de la tropidine.

Généralités.

Anciens essais de synthèse. — Il y a quelques années, A. Ladenburg et A. Lipp ont effectué des essais de synthèse de la tropine et G. Merling un essai de synthèse partielle de la tropidine.

A. Ladenburg, à qui l'on doit, en particulier, la synthèse partielle de l'atropine à partir de l'acide tropique et de la tropine, et aussi la première étude que l'on puisse mentionner sur la tropine a, pour la première fois, en 1881, communiqué ses essais de synthèse de la tropine. Il reconnut bientôt que la synthèse n'était pas encore suffisamment préparée par les recherches analytiques et il ne reprit les recherches synthétiques qu'après une assez longue interruption causée par la continuation de l'étude de la tropine.

Ladenburg attribua définitivement à la tropine la constitution d'une α-oxéthyl-Az-méthyltétrahydropyridine :

CH
CH CH^2
CH^2 $CH — CH^2 — CH^2OH$
Az
|
CH^3

et fonda sur cette formule ses essais de synthèse dont il publia les résultats pendant les années 1889-1893 dans ses communications sur « la synthèse de bases pyridiques et pipéridiques contenant de l'oxygène ».

Par condensation de l'α-picoline avec la formaldéhyde, Ladenburg obtint l'α-picolylalkine qui, par réduction et méthylation donna l'Az-méthylpipécolylalkine-$C^8H^{17}AzO$ ou hydrotropine :

CH^2
CH^2 CH^2
CH^2 $CH — CH^2 — CH^2OH$
Az
|
CH^3

Par oxydation au moyen du ferricyanure de potassium ou de l'eau oxygénée, Ladenburg transforma l'hydrotropine en substances qui paraissaient posséder la composition de la tropine et qu'il désigna pour cela sous les noms de « paratropine » et d'α-tropine. Les combinaisons n'ont d'ailleurs aucun rapport avec les bases de l'atropine.

A. Lipp, par action de l'ammoniaque sur l'ω-bromobutylméthylcétone, puis condensation avec la formaldéhyde de la Δ^2-tétrahydropicoline obtenue, prépara synthétiquement un isomère de la tropine qui devait correspondre à la formule de constitution donnée par Ladenburg à la tropine, la position de la double liaison étant douteuse.

Lipp donna à cette alkamine de composition $C^8H^{15}AzO$ la formule de constitution I, alors que Ladenburg interpréta différemment cette réaction de Lipp et donna à l'alkamine non saturée la formule de structure II :

I

CH^2
CH^2 CH
CH^2 $C — CH^2 — CH^2OH$
Az
|
CH^3

II

CH^2
CH^2 $C — CH^2OH$
CH^2 $C — CH^3$
Az
|
CH^3

D'ailleurs l'alkamine de Lipp est complètement différente de la tropine.

G. Merling a communiqué dans sa note fondamentale « sur la tropine », une synthèse partielle de la tropidine, sa formation à partir de la base chlorhydrique de l'α-méthyltropidine. Cette réaction sera, dans la suite, à discuter en détail.

Transformation de la tropidine en tropine. — Avec la synthèse de la tropidine et du tropane, le but final des recherches synthétiques dans le groupe de la tropine n'est pas encore atteint. Il reste à transformer la tropidine en tropine et celle-ci en ecgonine, afin d'obtenir par voie purement synthétique les alcaloïdes les plus importants du groupe, l'atropine et la cocaïne.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, septembre 1902, p. 625.

De ces deux problèmes, le premier, transformation de la base non saturée en tropine, paraît, d'après les résultats indiqués dans la littérature, être déjà résolu ; en réalité, ce n'est pas du tout le cas ; et on n'a pas pu, jusqu'ici, réaliser cette réaction, malgré les nombreux essais poursuivis pendant des années, essais sur lesquels je reviendrai plus tard.

A. Ladenburg publia, il y a onze ans, en deux communications préliminaires, que, par l'action de l'acide bromhydrique sur la tropidine à froid, de même que par la débromuration au moyen de l'oxyde d'argent du produit obtenu par l'action de l'acide bromhydrique à chaud, on obtenait la tropine. Cependant il ne communiquait aucune donnée sur les propriétés de la tropine formée, et il ne déterminait pas son point d'ébullition, vu la trop petite quantité de matière obtenue.

Aucune communication plus complète et plus nette de ces recherches n'a suivi et les rares données n'offrent aucune preuve qu'en réalité la tropidine ait été transformée en tropine.

Par une autre voie, en chauffant de la tropidine avec les alcalis caustiques, il aurait été possible, à la fabrique de matières colorantes, Meister Lucius et Brüning, d'obtenir la tropine, comme l'indique un brevet.

Par de nombreuses répétitions des deux procédés décrits ainsi trop brièvement il ne fut pas possible d'obtenir la tropine à partir de la tropidine, malgré de nombreuses variantes apportées aux conditions d'expérience.

Méthode de la synthèse de la tropidine. — La méthode de la synthèse ici exposée consiste essentiellement à parcourir en sens inverse la suite des réactions de décomposition des bases tropiques qui conduit aux carbures d'hydrogène non saturés à chaîne de 7 atomes de carbone. Le succès de ces essais fut favorisé par ce fait que beaucoup de phases de la synthèse purent être établies par des comparaisons avec des produits de démolition de la tropine relativement faciles à obtenir ; ainsi, par exemple les passages des amines monocycliques non saturées aux bases tropiques bicycliques proprement dites, puis la formation du méthyltropane à partir de la méthyltropidine et enfin la formation de ces deux bases à chaîne de 7 atomes de carbone à partir des carbures d'hydrogène non saturés, l'hydrotropilidène et le tropilidène. Aussitôt après que ces recherches eurent jalonné la voie, l'acide subérique donna, comme matière première, la subérone avec laquelle toutes les transformations jusqu'à la tropidine pure furent faites.

La synthèse se fait par les trois étapes suivantes :

1° Le cycloheptène est transformé en cycloheptadiène et cycloheptatriène (voir chapitre I) ;

2° Le cycloheptatriène donne l'α-méthyltropidine qui est réduite à l'état de Δ^4-méthyltropane (voir chapitre II) ;

3° Les produits d'addition des bases tropiques avec les halogènes et les hydracides se transforment en sels de tropaneméthylammonium bicycliques.

Cette troisième phase, formation du système du tropane, est traitée dans la présente communication et se divise en les paragraphes suivants :

A. Synthèse du tropane ;
B. Synthèse partielle de la tropidine, d'après Merling ;
C. Synthèse de la tropidine ;
D. Synthèse de l'isotropidine.

Comme dans chaque chapitre des considérations théoriques seront jointes aux résultats expérimentaux, j'indiquerai ici, en quelques mots seulement, le caractère général de la réaction à décrire.

Dans un seul cas, j'ai obtenu directement une base bicyclique, dérivée du tropane, à partir de la méthylamine et d'un carbure d'hydrogène halogéné exempt d'azote ; savoir l'obtention de l'isotropidine, qui ne se distingue de la tropidine que par la place de la double liaison, à partir du bibromure 1-4 du cycloheptadiène :

$$\begin{array}{lll} CH^2 - CHBr - CH & & \\ | \qquad\qquad\quad \| & & \\ | \qquad\qquad CH + AzH^2CH^3 & \longrightarrow & \\ | \qquad\qquad\quad | & & \\ CH^2 - CH^2 - CHBr & & \end{array} \begin{array}{l} CH - CH - CH^2 \\ \| \qquad | \qquad | \\ \| \quad AzCH^3 \; CH^2 + 2\,HBr \\ \| \qquad | \qquad | \\ CH - CH - CH^2 \end{array}$$

Dans tous les autres cas, des bases non saturées à chaîne de 7 atomes de carbone furent transformées au moyen de leurs produits d'addition avec les halogènes et les hydracides en dérivés du tropane bicycliques, d'après une méthode dans le perfectionnement de laquelle G. Merling s'est acquis les plus grands mérites et par son travail important « Action de la diméthylpipéridine et des bases qui en dérivent sur l'acide chlorhydrique ».

Déjà A.-W. Hoffmann étudia l'action de l'acide chlorhydrique sur la diméthylpipéridine, mais il prit à tort le produit de la réaction pour la méthylpipéridine. W. Roser publia une explication bien claire et exacte en principe de la fermeture de la chaîne des bases non saturées. Merling trouva alors, comme produit intermédiaire de la réaction, la chlorhydrodiméthylpipéridine et montra que la base chlorhydrique se transformait non pas en un dérivé de la méthylpipéridine mais en chlorométhylate de l'Az-méthyl-α-méthylpyrrolidine

$$CH^3 - CHCl - CH^2 - CH^2 - CH^2 - Az(CH^3)^2 \longrightarrow \begin{array}{l} \qquad\quad CH^3 \\ \qquad\quad\; | \\ CH^2 - CH \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad\; Az \\ CH^2 - CH^2 \diagup \end{array} \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ - CH^3 \\ \diagdown Cl \end{array}$$

Plus récemment, on a trouvé que les produits d'addition halogénés de la diméthylpipéridine avec lesquels il y a aussi bien possibilité de formation de la chaîne pipéridique que de la chaîne pyrrolidique, s'isomérisaient en dérivés de la pyrrolidine.

Sur le même principe que ces fermetures de chaînes reposent les belles synthèses de S. Gabriel à peu près contemporaines des travaux de Merling ; en particulier, la synthèse de la pyrrolidine à partir de la δ-chlorobutylamine et de la pipéridine à partir de la ε-chloramylamine.

Déjà, en 1891, G. Merling fit la première application de la réaction à la transformation de l'α-méthyltropidine en tropidine. Dans son travail préparatoire, il publia que la chlorhydro-α-méthyltropidine se transforme en chlorométhylate de tropidine, suivant la formule suivante :

```
                        CH²                              CH²
                      /     \                          /     \
(CH³)²Az. CH² — CH            CH²               CH\CH         CH²
                 |            |        =        |   \\        |
                 CH           CHCl              |    CH\      |
                   \\       /                   CH²       CH
                      CH                           \     /
                                                      Az
                                                 CH³ /  \ CH³
```

Quant à cette réaction, il ne me fut pas possible de me mettre d'accord avec les résultats de Merling quoique je reconnaisse toute l'importance de ses observations ; je trouvai que cette synthèse partielle n'est qu'une réaction accessoire et, de plus, que dans le produit de cette synthèse il ne se trouve pas de tropidine pure, mais en proportion prédominante un isomère de position de cette base, l'isotropidine.

Le processus de la transformation des bases halogénées mérite quelques mots d'explication.

De même qu'un alcoylhalogène agit sur une base primaire et donne tout d'abord le sel correspondant à l'hydracide d'une base secondaire, de même qu'un alcoylhalogène et une amine tertiaire s'unissent pour donner un sel ammonium, de même le reste carbure halogéné agit à l'intérieur de la molécule d'une base halogénée sur le groupe basique. Alors, l'halogène se porte sur l'azote ainsi que l'atome de carbone d'abord lié à cet halogène et il se forme des bases cycliques (dans la molécule desquelles, l'azote participe à la formation de la chaîne) ; on obtient ainsi des sels d'imine à partir des amines halogénées primaires, des ammoniumhaloïdes à partir des amines halogénées tertiaires.

Je pourrai désigner cette réaction comme une « alkylation intramoléculaire ».

L'alkylation intramoléculaire peut conduire à des bases bicycliques quand on prend comme point de départ les produits d'addition de certaines amines monocycliques non saturées.

Les bases qui contiennent une chaîne de 7 atomes de carbone donnent alors des dérivés du tropane, quand, dans leurs produits d'addition avec les halogènes ou les hydracides, un atome d'halogène se trouve, par rapport au groupe aminé, dans une des deux positions δ, c'est-à-dire est lié au C_4 ou au C_5 :

```
      Az(CH³)
        |
C  —  C  —  C
|           |
|           C
|           |
C  —  C_δ — C_δ
```

Les produits d'addition obtenus à partir des bases non saturées sont formés, en général, par des mélanges, des modifications cis et cis-trans, d'après ce qui paraît avoir été observé dans les cas jusqu'ici examinés. Une partie de l'amine halogénée, évidemment les combinaisons cis dans lesquelles l'halogène et l'azote sont voisins, subit très facilement l'alkylation intramoléculaire ; une autre partie (cis-trans) la subit beaucoup plus difficilement, et seulement à une plus haute température. Cette température de transformation est située pour cette dernière partie souvent plus haut que la température à laquelle la molécule de la base halogénée subit une profonde décomposition.

A. — Synthèse du tropane

Parmi les formations des dérivés du tropane à partir des amines halogénées à chaîne de 7 atomes de carbone, celles qui se font le plus sûrement et le plus clairement sont celles qui ont pour origine les bases une fois non saturées, les méthyltropanes. Les réactions des produits d'addition de l'α-méthyltropidine doublement non saturée sont beaucoup plus compliquées, comme on le montrera.

Pour arriver aux dérivés simples du tropane, au tropane lui-même et à la tropidine, j'ai traité exclusivement les cycloheptèneamines à une double liaison. On peut alors suivre deux voies différentes.

Le cas le plus simple dont s'occupe ce chapitre est l'introduction d'un atome d'halogène, par addition d'acide chlorhydrique ; l'aminocycloheptane monohalogéné se transforme uniquement en un sel du tropane, d'après les observations faites jusqu'ici, surtout quand il se produit une transformation moléculaire.

On peut aussi fixer 2 atomes d'halogène et on arrive ainsi aux dérivés halogénés du tropane, puis aux combinaisons non saturées de ce groupe, enfin à la synthèse de la *tropidine*.

Pour les diméthylaminodérivés isomères du cycloheptène, les Δ^2, Δ^3 et Δ^4-méthyltropanes, on a étudié la fixation de l'acide chlorhydrique. Tous fixent une molécule d'acide chlorhydrique dans le noyau et cela par l'un ou l'autre des deux procédés de Merling, soit à froid en solution chlorhydrique concentrée, soit en dirigeant un courant d'acide chlorhydrique dans les chlorhydrates fondus à plus haute température. Il se forme ainsi des bases chlorhydriques (diméthylaminochlorocycloheptane) qui, à l'état

libre, forment des huiles mobiles, à odeur douce, à réaction fortement alcaline qui sont très bien caractérisées par leurs chloroplatinates et leurs chloraurates.

Les réactions des bases chlorhydriques obtenues sont très différentes. Dans toutes, l'atome d'halogène est faiblement fixé et capable de réagir. Il peut être remplacé par l'hydrogène ; ainsi, par exemple, le produit d'addition chlorhydrique du Δ^4-méthyltropane donne, par action, de la poudre de zinc et de l'acide iodhydrique, le diméthylaminocycloheptane saturé. On peut aussi remplacer l'halogène par un oxhydrile, mais, pour cela, il est nécessaire d'opérer, pour chaque combinaison chlorhydrique, dans des conditions particulières. La base chlorhydrique obtenue à partir du Δ^4-méthyltropane donne l'alkamine saturée (diméthylaminocycloheptanol) en la chauffant au bain-marie avec l'acide chlorhydrique étendu. Le produit d'addition chlorhydrique de l'α-méthyltropidine et du méthylaminocycloheptadiène se transforme en alkamine par digestion avec le bicarbonate à la température ordinaire.

La réaction de l'halogène sur le groupe aminé est des plus importantes et elle dépend de l'éloignement des deux substituants et de la possibilité de formation d'édifices bicycliques.

Le produit d'addition chlorhydrique du Δ^2-diméthylaminocycloheptène et son bromure ne subissent aucune transformation réelle quand on les chauffe à 100°, mais ils sont complètement détruits quand on les chauffe à plus haute température. La base chlorhydrique (formule I ou II) possède son atome de chlore sur son deuxième ou troisième atome de C et d'après son analogie avec le produit d'addition chlorhydrique de la base Δ^3 on peut conclure qu'il se trouve vraisemblablement en C_3 ; dans le bromure, les atomes de brome sont liés à C_2 et C_3 (formule III) ; alors il ne se produit pas d'alkylation intramoléculaire, parce qu'on arriverait à un édifice (formule IV) qui nous apparaît ou bien comme incapable d'exister, ou bien comme très instable.

$$\begin{array}{ccccc} & & Az(CH^3)^2 & & \\ & & | & & \\ CH^2 & — & CH & — & CHCl \\ | & & & & | \\ | & & & & CHH \\ | & & & & | \\ CH^2 & — & CH^2 & — & CH^2 \end{array}
\qquad
\begin{array}{ccccc} & & Az(CH^3)^2 & & \\ & & | & & \\ CH^2 & — & CH & — & CHH \\ | & & & & | \\ | & & & & CHCl \\ | & & & & | \\ CH^2 & — & CH^2 & — & CH^2 \end{array}
\qquad
\begin{array}{ccccc} & & Az(CH^3)^2 & & \\ & & | & & \\ CH^2 & — & CH & — & CHBr \\ | & & & & | \\ | & & & & CHBr \\ | & & & & | \\ CH^2 & — & CH^2 & — & CH^2 \end{array}
\qquad
\begin{array}{ccccc} CH^2 & —— & CH & —— & CH^2 \\ | & & | & & | \\ | & CH^3 — & Az & —— & CH \\ | & & CH^3 \swarrow \searrow Cl & & | \\ CH^2 & —— & CH^2 & —— & CH^2 \end{array}$$

Au contraire, il y a fermeture de la chaîne par alkylation intramoléculaire dans les Δ^3 et Δ^4- méthyltropanes.

Comme matière première pour la synthèse totale du tropane, il faut considérer, en première ligne, parmi les bases stéréoisomères, la base Δ^4 qui a été obtenue synthétiquement par réduction de l'α-méthyltropidine. En effet, le composé Δ^2 qui se prépare le plus facilement ne se prête pas à la fermeture de la chaîne et l'amine Δ^3 ne peut s'obtenir que ou bien à partir des bases tropiques naturelles ou bien par un chemin très détourné à partir de la base Δ^4.

Dans le Δ^4-diméthylaminocycloheptène, les 2 atomes de carbone réunis par la double liaison sont symétriquement placés par rapport à l'atome d'azote ; le produit d'addition chlorhydrique doit donc nécessairement avoir l'halogène lié au quatrième atome de carbone. La base chlorhydrique subit en quantité prédominante la formation d'un sel ammonium intramoléculaire quand on la chauffe légèrement et donne le chlorométhylate de tropane d'après les formules suivantes :

$$\begin{array}{ccccc} & & Az(CH^3)^2 & & \\ & & | & & \\ CH^2 & — & CH & — & CH^2 \\ | & & & & | \\ | & & & & CH \\ | & & & & | \\ CH^2 & — & CH & = & CH \end{array}
+ HCl =
\begin{array}{ccccc} & & Az(CH^3)^2 & & \\ & & | & & \\ CH^2 & — & CH & — & CH^2 \\ | & & & & | \\ | & & & & CH^2 \\ | & & & & | \\ CH^2 & — & CH^2 & — & CHCl \end{array}
=
\begin{array}{ccccc} CH^2 & — & CH & —— & CH^2 \\ | & & | & CH^3 & | \\ | & & Az & \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ — CH^3CH^2 \\ \diagdown Cl \end{array} & \\ | & & | & & | \\ CH^2 & — & CH & —— & CH^2 \end{array}$$

Δ^4-méthyltropane — Base chlorhydrique — Chlorure de tropaneméthylammonium

Par distillation sèche, le sel ammonium fournit le tropane pur qui, par une soigneuse étude comparative de ses sels, en particulier de son platinate très caractéristique, a été identifié avec la substance-mère de la série tropique, préparée, pour la première fois, par Ladenburg.

Une partie importante de la base chlorhydrique échappe à la température du bain-marie, à l'isomérisation, mais elle la subit à plus haute température (jusqu'à 200° environ) et donne aussi du chlorure de tropaneméthylammonium pur. Il n'y a qu'une seule explication de ce fait, la suivante : par fixation d'acide chlorhydrique, il se produit un mélange des deux bases stéréoisomères cis et cis-trans. Dans la combinaison cis, les atomes de chlore et d'azote sont voisins ; dans les combinaisons cis-trans, ils sont beaucoup plus éloignés ; la première forme subit, par suite, beaucoup plus facilement l'alkylation intramoléculaire et la fermeture de la double chaîne, comme le montrent les formules suivantes :

$$\begin{array}{c} H — C — Az(CH^3)^2 \\ \wedge \\ (C^5H^{10}) \\ \vee \\ H — C — Cl \end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{c} H — C — Az(CH^3)^2 \\ \wedge \\ (C^5H^{10}) \\ \vee \\ Cl — C — H \end{array}$$

Modification cis — Modification cis-trans

Le Δ^3-diméthylaminocycloheptène se comporte absolument comme l'isomère Δ^4 ; une partie de la base chlorhydrique se transforme par évaporation de la solution éthérée en chlorométhylate de tropane pur ; le reste qui a été analysé à l'état de chloroplatinate subit la même transformation quand on le chauffe à feu nu. On peut conclure de là, que l'addition d'acide chlorhydrique au Δ^3-méthyltropane n'a pas lieu sous les deux formes possibles, représentées par les formules I et II, mais qu'il y a eu uniquement formation du 1-diméthylamino-4-chlorocycloheptane (formule I), comme à partir du Δ^4-méthyltropane.

$$\begin{array}{ccc} & \text{I} & \\ & Az(CH^3)^2 & \\ & | & \\ CH^2 — & CH & — CH^2 \\ | & & | \\ | & & CH^2 \\ | & & | \\ CH^2 — & CH^3 & — CHCl \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & \text{II} & \\ & Az(CH^3)^2 & \\ & | & \\ CH^2 — & CH & — CH^2 \\ | & & | \\ | & & CHCl \\ | & & | \\ CH^2 — & CH^2 & — CH^2 \end{array}$$

Il faut remarquer ici la différence de ce processus d'addition avec celui qui a lieu pour la diméthylpipéridine ; dans ce dernier, d'après les recherches de Merling, l'atome de chlore se fixe non pas sur l'atome de carbone primaire, mais sur le secondaire,

$$CH^2 : CH — CH^2 — CH^2 — CH^2 — Az(CH^3)^2 + HCl = CH^3 — CHCl — CH^2 — CH^2 — \underset{\underset{Az(CH^3)^2}{|}}{CH^2}$$

par conséquent sur le carbone le plus voisin de l'azote ; dans la base cyclique, qui offre deux atomes secondaires, l'atome d'halogène se fixe au contraire, sur le plus éloigné de l'azote (C_4).

Les précipités donnés par les solutions chlorhydriques des bases chlorhydriques issues des Δ^3 et Δ^4-méthyltropanes ne sont pas complètement identiques entre eux, quoique l'on dût s'attendre à leur identité.

Ceci s'explique cependant bien par ce fait que les solutions sont encore un peu souillées de bases non saturées, non tranformées, et aussi par la possibilité d'existence de différents mélanges des deux formes isomères cis et cis-trans. Les aurates et les platinates des bases chlorhydriques ne présentent en particulier, même quand les résultats des analyses concordent, aucune composition homogène et par des essais répétés avec la même matière, on observe des points de fusion différents et les autres propriétés diffèrent aussi très souvent.

1. *Produit d'addition chlorhydrique du Δ^4-méthyltropane.*

Addition à chaud en l'absence de dissolvant. — Dans un petit ballon taré, à travers le bouchon duquel passent un tube large et un thermomètre, on neutralise 5 grammes de base par l'acide chlorhydrique sec en refroidissant. Le chlorhydrate cristallisé qui se produit, est chauffé au bain d'huile ; il fond rapidement ; on dirige alors d'une manière prolongée de l'acide chlorhydrique sec ; aux environs de 135°, il se produit une violente absorption et la température dans le sirop jaunâtre s'élève notablement au-dessus de celle du bain d'huile. Lorsqu'on remarque que, par échauffement du bain d'huile à 140°, aucune absorption d'acide chlorhydrique ne se produit plus et que sa fixation paraît terminée, on laisse refroidir ; il se forme une masse épaisse, sirupeuse, visqueuse et hygroscopique. Pour débarrasser le chlorhydrate de l'acide chlorhydrique dissous, on fait barboter à travers la masse un courant violent d'hydrogène sec, d'abord pendant une heure à la température ordinaire, puis en chauffant légèrement dans un bain. On cesse lorsque l'augmentation de poids (2,7 gr.), qui coïncide avec l'augmentation de poids théorique pour 2 molécules (2,6 gr.), montre que le chlorhydrate de la base a fixé une molécule d'acide chlorhydrique.

Le chlorhydrate sirupeux de la base chlorhydrique est une substance très facilement soluble dans l'eau et l'alcool, presque tout à fait stable au permanganate en présence d'un grand excès d'acide sulfurique. (Après l'addition de quelques gouttes de permanganate qui sont réduites par un peu de matière première non transformée, la coloration subsiste quelque temps et l'on peut de nouveau mettre la base chlorhydrique en liberté de sa solution.)

Avec le chlorure d'or, le chlorhydrate donne un précipité huileux qui ne se solidifie pas ; avec le chlorure de platine en solution concentrée, un précipité d'abord huileux, qui cristallise ensuite rapidement

Addition en solution aqueuse. — La solution du méthyltropane dans l'acide chlorhydrique concentré (10 grammes dans 50 grammes d'acide), est saturé complètement d'acide chlorhydrique, en refroidissant par un mélange de glace et de sel : il y a dissolution de 9 à 10 grammes d'acide chlorhydrique. Puis on abandonne la liqueur dans un flacon bien fermé à la température de la cave, pendant cinq à six jours. Après ce temps, la formation de la base chlorhydrique est presque complète, comme l'a montré l'analyse de platinate ; une prise d'essai de la base décolore, en solution sulfurique, une ou deux gouttes de permanganate, puis demeure stable.

La solution chlorhydrique ainsi obtenue, étendue, puis chauffée au bain-marie servit directement à la transformation en alkamine saturée.

Transformation de la base chlorhydrique — Pour isoler la base chlorée, on ajoute une lessive de soude à la solution aqueuse du sel préparé à chaud, en l'absence de dissolvant, ou à la solution obtenue d'après le deuxième procédé, toujours en refroidissant avec soin, surtout dans le dernier cas ; on

veille à ce que le thermomètre plongé dans la liqueur ne marque pas une température notablement supérieure à 0°.

Sans ces précautions, il y aurait régénération d'une assez grande quantité de base non saturée, ce qu'il est d'ailleurs impossible d'éviter d'une manière absolue.

La base chlorhydrique est séparée sous forme d'une huile incolore, mobile, miscible à l'éther et à réaction fortement alcaline, elle possède une odeur douce et narcotique prononcée. On l'extrait rapidement deux fois à l'éther refroidi et la solution filtrée est évaporée au bain-marie; une petite quantité de la base s'évapore alors avec l'éther. De l'huile incolore qui reste tout d'abord, prend naissance à la température du bain-marie, dans l'espace d'environ une demi-minute, une masse blanche, mi-cristalline, formée par des feuillets brillants encore imprégnés par l'huile.

Pour séparer maintenant la partie cristalline qui constitue le chlorométhylate de la base chlorhydrique cis-trans restée liquide, et de la petite quantité d'amine non saturée régénérée, deux procédés peuvent être employés : ou bien on dirige dans le ballon un courant de vapeur d'eau, jusqu'à ce que l'on obtienne une solution claire, et à réaction neutre ; ou bien on agite le mélange avec de l'éther anhydre et on essore le sel cristallin en évitant l'humidité, puis on le lave avec de l'éther pur. Par ce dernier procédé, ou par évaporation de la solution restante après distillation dans la vapeur d'eau, on obtient le chlorométhylate de tropane presque pur (environ la moitié de la base employée), avec un rendement d'environ 40 °/₀ du rendement théorique. Il est encore plus commode, pour isoler le produit de la réaction, d'ajouter de l'iodure de potassium à la solution aqueuse concentrée du chlorure, on forme ainsi un iodométhylate difficilement soluble et stable à l'air.

Par évaporation des eaux-mères éthérées du sel ammonium, il reste la base non isomérisée; en chauffant vers 200°, elle se transforme aussi avec grande violence, et avec émission de vapeurs blanches, en chlorométhylate de tropane; le rendement s'accroît ainsi d'environ 24 °/₀ de la quantité calculée.

La base obtenue en distillant dans la vapeur d'eau le sel du tropane, se comporte d'une manière analogue ; quoique dans cette opération elle soit plus fortement souillée d'amine non saturée, tout en contenant encore une forte proportion de chlore. Chauffée dans un ballon à distillation fractionnée, il distilla d'abord un peu de méthyltropane régénéré qui donnait un platinate impur (Pt. 27,70 °/₀), puis la plus grande quantité se transforma en chlorure de tropaneméthylammonium avec violence ; celui-ci fut identifié par son iodure et son chloroaurate.

Dans cette transformation des bases chlorhydriques, à côté de l'alkylation intramoléculaire, il pourrait encore y avoir séparation d'acide chlorhydrique et formation du sel de la base tertiaire non saturée ; les produits de transformation obtenus ici, étaient cependant, comme l'a montré leur stabilité vis à vis de la lessive de soude, des sels ammonium.

Les réactions et la composition de la modification trans de la base chlorhydrique ont été étudiées plus commodément dans le produit d'addition du Δ^4-méthyltropane.

Chloroplatinate de la base chlorhydrique obtenue à partir du Δ^4-méthyltropane ($C^9H^{18}ClAz.HCl)^2PtCl^4$. — En traitant par l'acide chloroplatinique le chlorhydrate sirupeux obtenu à chaud, il se sépare d'abord un sirop. Celui-ci est de nouveau dissous dans son eau-mère en chauffant légèrement et ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré. En présence d'acide sulfurique, il se produit lentement dans le liquide une abondante cristallisation (analyses I et II), formée par deux formes cristallines tout à fait différentes. Des prismes rouges-orangé, avec les faces d'une pyramide tronquée, et des tablettes à quatre côtés plus petites et irrégulières ; ce sont vraisemblablement les sels des deux bases stéréoisomères. Ce platinate est anhydre et fond avec dégagement de gaz vers 168° ; il est beaucoup plus faiblement soluble dans l'eau, l'alcool et l'acide chlorhydrique que celui du Δ^4-méthyltropane à l'état brut. La substance cristallisée pure se dissout assez difficilement dans l'acide chlorhydrique concentré et froid, très faiblement dans ce solvant chaud. Par une nouvelle cristallisation dans l'acide chlorhydrique (pour l'analyse IV), il se séparait de nouveau deux formes cristallines ; des cristaux prismatiques épointés et des tables de forme presque rhombique. La composition du platinate et celle du composé obtenu à partir de la base chlorhydrique préparée avec l'acide chlorhydrique saturé à froid (analyse III), montrent que l'addition d'acide chlorhydrique a eu lieu presque quantitavement.

I.	0,1759 gr. donnent	. . . . . .	0,0455 gr. Pt.
II.	0,2981 » »	. . . . . .	0,4580 » AgCl (par chauffe avec CaO)
III.	0,1936 » »	. . . . . .	0,0499 » Pt.
IV.	0,1482 » »	. . . . . .	0,0381 » Pt.

	Calculé pour $C^{18}H^{38}Az^2Cl^8Pt$	Trouvé I	II	III	IV
Pt	25,60	25,87	—	25,77	25,71
Cl	37,27	—	37,12	—	—

2. *Tropane synthétique.*

Chlorométhylate de tropane $C^7H^{12}Az(CH^3)^2Cl$. — Le produit de transformation de la base chlorhydrique est facile à purifier par cristallisation dans l'alcool ; il s'y dissout très facilement à chaud, difficilement à froid et se sépare par refroidissement de la solution chaude en belles tablettes bien formées, transparentes, à quatre côtés et souvent cubiques. Il est très hygroscopique, très facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Pour l'analyser, on le sécha dans le vide en présence d'acide sulfurique.

0,1604 gr. donnent . . . . 0,1301 gr. AgCl

	Calculé pour $C^9H^{18}AzCl$	Trouvé
Cl.	20,18	20,04

Chauffé, ce chlorure d'ammonium reste inaltéré jusqu'au-dessus de 300° et se décompose facilement à plus haute température en tropane et chlorure de méthyle.

Chloraurate du chlorométhylate de tropane $C^7H^{12}Az(CH^3)^2ClAuCl^3$. — Ce composé a déjà été obtenu à partir du tropane préparé précédemment. A partir du chlorure synthétique, on l'obtient sous forme de précipité cristallin et floconneux, à peu près insoluble dans l'eau froide, assez difficilement soluble dans l'eau bouillante et l'alcool. Cet aurate cristallise dans l'alcool étendu, sous forme de longues aiguilles brillantes jaune d'or, qui après dessication dans le vide sont anhydres et fondent en se décomposant au dessus de 290°.

0,1986 gr. donnent . . . . 0,0818 gr. Au

	Calculé pour $C^9H^{18}AzCl^4Au$	Trouvé
Au.	41,15	41,19

Iodométhylate de tropane $C^7H^{12}Az(CH^3)^2I$. — En traitant le chlorométhylate en solution concentrée par l'iodure de potassium, l'iodure se sépare aussitôt et presque complètement. Il se dissout facilement dans l'eau bouillante, difficilement dans l'eau froide ; aussi peut-on le faire bien cristalliser dans ce solvant. Il forme alors de petits cubes incolores, très réfringents, analogues à ceux du chlorure de sodium et des agrégats pyramidaux creux. Il est stable à l'air et quand on le chauffe il reste inaltéré jusqu'à 300°.

Il est très difficilement soluble dans le chloroforme, alors que l'iodométhylate de tropidine s'y dissout facilement ; dans l'alcool il est très difficilement soluble.

0,2136 gr. donnent . . . . 0,1880 gr. AgI

	Calculé pour $C^9H^{18}AzI$	Trouvé
I	47,50	47,55

Le composé synthétique ne s'écarte que sur un point des données que j'ai communiquées sur l'iodométhylate à propos de la méthylation ultime de l'hydrotropidine, j'observai alors que ce composé contenait deux molécules d'eau de cristallisation qui partaient vers 105°. Comme le composé ici obtenu était anhydre, je préparai, à titre de comparaison, du tropane pur par réduction de la tropinone, au moyen de la poudre de zinc et de l'acide iodhydrique, puis à partir de ce tropane, l'iodure d'ammonium ; ce composé cristallisait aussi de la dissolution aqueuse sans eau de cristallisation. Ainsi, cette différence avec les résultats anciens, que je n'ai pu expliquer, ne contredit pas l'identité de la base synthétique avec l'hydrotropidine.

```
                              CH² — CH — CH²
                             |      |     |
Tropane (hydrotropidine)     |   Az(CH³) CH²
                             |      |     |
                              CH² — CH — CH²
```

Par distillation sèche de 2 grammes de chlorure de tropaneméthylammonium, qui fut préparé à partir de l'α-méthyltropidine de la façon précédemment décrite, on obtint 1,25 gr. de tropane. Celui-ci, en solution sulfurique, était stable au permanganate pendant plusieurs heures, et par rectification sur le sodium, il avait un point d'ébullition fixé à 167° (corrigé), alors que d'après les résultats obtenus l'hydrotropidine bout entre 167°5 et 168°5. On trouva comme poids spécifique $d_4^{15} = 0{,}934$. Cependant cette détermination, faite avec une petite quantité de matière, n'apporte aucune preuve pour l'identité. D'après A. Ladenburg, le poids spécifique de l'hydrotropidine est

$$d^{15} = 0{,}9259,$$

Le tropane présente les solubilités caractéristiques ; il dissout beaucoup d'eau et est miscible à froid avec plusieurs fois son poids d'eau ; mais il est difficilement soluble dans l'eau froide, encore plus difficilement dans l'eau chaude. La base fut analysée sous forme d'aurate et de platinate ; ce dernier est très important pour identifier l'amine synthétique et la substance fondamentale de la série tropique. Les sels décrits dans la suite ont été comparés directement avec ceux obtenus à partir du produit de réduction de la tropidine ; il y a eu identité sans exception.

Aurate $C^8H^{15}AzHClAuCl^3$. — Il forme un précipité cristallin et floconneux. Assez facilement soluble dans l'eau à chaud, difficilement soluble à froid, il cristallise rapidement par refroidissement de sa solution aqueuse en agrégats de cristaux prismatiques en forme de fougères et de plumes. Recristallisé une deuxième fois dans l'alcool, où il est très facilement soluble à chaud, difficilement à froid, il forme alors des feuillets cristallins longs et minces. Il est anhydre et fond en se décomposant à 234-235°.

0,2639 gr. donnent . . . . 0,1118 gr. Au

	Calculé pour $C^8H^{16}AzCl^4Au$	Trouvé
Au.	42,39	42,36

Le platinate $(C^8H^{15}AzHCl)^2PtCl^4$ est particulièrement caractéristique. D'après les résultats publiés par R. Willstätter et F. Iglauer, il présente des apparences de dimorphisme comme le platinate de tropidine, mais d'une manière beaucoup plus frappante encore, à condition que le tropane soit pur. Il se sépare du sel de tropidine en ce que la forme instable de ce platinate est très instable à la température ordinaire.

Comme cette observation n'avait été faite qu'avec un tropane préparé par réduction de la tropinone au moyen de la poudre de zinc et de l'acide iodhydrique, je me suis convaincu que le platinate du produit de réduction du bromhydrate d'hydrobromure de tropine ou du tropineiodure, se conduit de même quand la base est pure de produits non saturés. Je fais remarquer à ce propos, que la réduction à froid, au moyen de poudre de zinc et d'acide iodhydrique des produits d'addition de la tropidine avec les hydracides, est la meilleure manière d'obtenir le tropane pur.

0,3 gr. de chlorhydrate de tropane synthétique dissous dans 3 centimètres cubes d'eau ne donnent avec 6 grammes d'acide chloroplatinique à 10 % aucun précipité ; au bout de 12 heures, il se sépare une petite quantité de tables dures ; par évaporation de la liqueur, il se forme en plus une grande quantité des agrégats prismatiques de couleur rouge foncé.

Ce sel est très facilement soluble dans l'eau bouillante, notablement dans l'eau froide.

Par cristallisation de sa solution concentrée et chaude, il se sépare rapidement de longs prismes et des aiguilles rouge orangé clair, qui se transforment en peu d'instants dans le liquide refroidi en petites tablettes rouges de contour à peu près quadratique ; ces dernières restent complètement isolées en séries qui ont la direction des prismes précédemment formés.

Ce platinate fond à 220-221° en se décomposant, quand on le chauffe assez rapidement. Il est anhydre.

0,1315 gr. donnent . . . . 0,0389 gr. Pt

	Calculé pour $C^{16}H^{32}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt.	29,52	29,58

Le *picrate* est un précipité floconneux, de couleur jaune d'œuf qui se dissout très difficilement dans l'eau et l'alcool froids, assez difficilement dans l'eau bouillante, difficilement dans l'alcool chaud.

Le sel cristallise de ces dissolvants en prismes fins, jaune d'or, brillants et fond en se décomposant à 280-281°.

Cette décomposition est déjà signalée avant la fusion par une coloration sombre.

Produit d'addition chlorhydrique du Δ^3-méthyltropane. — Le Δ^3-méthyltropane fixe aussi l'acide chlorhydrique sur sa double liaison, soit que l'on dirige le gaz chlorhydrique dans le chlorhydrate sec chauffé, soit par digestion dans de l'acide chlorhydrique saturé à froid. Dans ce dernier cas, la dissolution obtenue, en ajoutant à la base cinq fois son poids d'acide chlorhydrique, saturant à froid le liquide par le gaz chlorhydrique en refroidissant, puis abandonnant pendant cinq jours en flacons scellés, donnait avec le chlorure d'or et le chlorure de platine, des précipités à allure différente de ceux obtenus avec le Δ^4-méthyltropane. Pour la base chlorhydrique de ce dernier, on n'a pas pu obtenir l'aurate sous forme cristallisée, tandis qu'on a pu obtenir sous cet état, l'aurate du produit d'addition de l'amine Δ^3.

Aurate de la base chlorhydrique $C^9H^{18}ClAzHClAuCl^3$. — Par addition de chlorure d'or, le sel se sépare tout d'abord sous forme huileuse, mais généralement il cristallise bientôt. Il est très facilement soluble dans l'alcool, très difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude, facilement aussi dans une solution concentrée et chaude d'acide chlorhydrique. De cette dernière, on peut l'obtenir facilement cristallisé ; on l'obtient alors en aiguilles longues et rigides. Cette préparation fondait à 65-66°. Dans de nouvelles préparations, les cristallisations obtenues présentaient des points de fusion différents, ce qui tient à ce que la base chlorhydrique n'est pas unique, mais est formée par un mélange des 2 isomères cis et cis-trans.

Une caractéristique du sel d'or, c'est que (dans de petits tubes à point de fusion), il se décompose à une température beaucoup plus élevée que l'aurate de méthyltropane, 170-180°. Pour analyser le sel, on le sèche sur l'acide sulfurique à côté de soude caustique.

I. 0,1986 gr. donnent. . . . . 0,757 gr. Au
II. 0,1469 » » . . . . 0,2031 gr. AgCl (par chauffé avec CaO)

	Calculé pour $C^9H^{19}AzCl^5Au$	Trouvé I	Trouvé II
Au.	38,23	38,12	—
Cl.	34,36	—	34,18

Platinate de la base chlorhydrique $(C^9H^{18}AzClHCl)^2PtCl^4$. — La solution chlorhydrique concentrée donne avec le chlorure de platine un précipité huileux qui se transforme quand on l'abandonne à lui-même en feuillets cristallins minces et fond de nouveau quand on le chauffe avec l'eau. Ce platinate est très difficilement soluble dans l'eau froide, assez facilement dans l'eau chaude, encore plus facilement dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud. Cristallisé dans ce solvant pour l'analyse, le sel forme des tablettes longues hexagonales et des cristaux en losanges arrondis, ou en forme de coins épointés, dont le point de décomposition est 178°.

Le platinate cristallise de l'alcool bouillant en fines aiguilles jaune clair.

0,2171 gr. donnent . . . . 0,0555 gr. Pt

	Calculé pour $C^{18}H^{38}Az^2Cl^8Pt$	Trouvé
Pt.	25,60	25,56

Isomérie cis-trans. — La base chlorhydrique fut isolée comme le produit d'addition du Δ^4-méthyltropane ; la solution éthérée se trouble déjà quand on l'abandonne à froid. Elle donne le chlorométhylate de tropane cristallisé en feuillets brillants comme la soie, quand on l'évapore au bain-marie. Ce

chlorométhylate fut identifié par transformation en aurate et en iodure. La quantité du chlorure d'ammonium est largement la moitié de la quantité de substance employée. J'isolai, au moyen d'éther, l'huile mélangée au sel, qui possédait une odeur douce et basique.

Une partie de cette huile servit à la préparation du chloroplatinate dont l'analyse fut probante pour la constitution de la base chlorhydrique.

Il s'agit ici, certainement, d'une modification cis-trans, car cette portion, qui ne réagit pas même par échauffement prolongé à 100°, subit également l'alkylation intramoléculaire quand on la chauffe plus haut.

Je chauffai la masse principale lentement au bain d'huile, le thermomètre étant plongé dans la substance; vers 200°, la réaction se produisit avec un sifflement et un dégagement de vapeurs qui fit s'élever la température jusque vers 270°.

Par refroididissement, la substance devint tout à fait dure et donna encore avec l'iodure de potassium une quantité considérable d'iodométhylate.

Platinate de la base chlorhydrique cis-trans $(C^9H^{18}AzClHCl)^2PtCl^4$. — La modification stable fut dissoute dans un peu d'acide chlorhydrique étendu et traitée peu à peu par le chlorure de platine; le platinate cristallisait alors en petites aiguilles de couleur orange et en prismes épointés. Pour exclure la possibilité d'acide chlorhydrique retenu en excès pendant la cristallisation, on se servit pour l'analyse du précipité séché dans le vide.

0,2527 gr. donnent . . . . 0,0646 gr. Pt

	Calculé pour $C^{18}H^{38}Az^2Cl^8Pt$	Trouvé
Pt	25,60	25,56

Le platinate fond en se décomposant exactement à 183°; dans l'acide chlorhydrique concentré, il cristallise en prismes avec des faces pyramidales.

B. — Synthèse partielle de la tropidine, d'après Merling

Lorsque l'α-méthyltropidine fut obtenue synthétiquement à partir du monobromhydrate du cycloheptatriène, la synthèse de la tropidine parut être effectuée complètement, puisque Merling, il y a dix ans, publia la transformation de l'α-méthyltropidine en tropidine. Si j'ai, malgré cela, cherché une autre méthode plus commode pour compléter la synthèse de la tropidine, c'est que la synthèse partielle de Merling ne donne aucun résultat satisfaisant.

Il est loin de mon idée de vouloir le moins du monde diminuer le mérite de G. Merling. Le travail remarquable de Merling sur le produit d'addition chlorhydrique, de la diméthylpipéridine et ses recherches sur l'α-méthyltropidine sont d'une importance fondamentale pour les nouveaux travaux qu'ils ont suscités. Les différences entre les résultats de Merling et les observations actuelles sur la synthèse partielle de la tropidine à partir de l'α-méthyltropidine s'expliquent très bien, si on pense, qu'avec l'idée première que l'on avait sur sa constitution, l'hypothèse d'un isomère de la tropidine ayant une double liaison à une autre place ne pouvait être attendue.

Merling a publié que l'α-méthyltropidine fixe une molécule d'acide chlorhydrique sur une double liaison, et que la base chlorhydrique libre se transforme à la température du bain marie en chlorométhylate de tropidine (environ 72,4 °/₀ de la théorie).

En répétant plusieurs fois ces essais, avec la base obtenue par décomposition de la tropidine, aussi bien qu'avec l'α-méthyltropidine synthétique, je ne pus faire subir l'alkylation intramoléculaire qu'à une très petite portion de la base chlorhydrique et n'obtenir qu'environ 8 °/₀ de la quantité calculée du chlorure d'ammonium. Ce n'est donc ici qu'une réaction accessoire ; la plus grande partie du produit de la réaction est formée par une base chlorhydrique qui est stable à la température du bain-marie, et qui ne peut pas non plus être transformée en chlorométhylate à température plus élevée.

Le sel d'ammonium, ainsi formé, présentait, par comparaison directe de son platinate et de son aurate avec les sels du chlorométhylate de tropidine, de légères différences qui éveillèrent aussitôt des doutes sur l'identité des deux substances ou tout au moins sur l'homogénéité du produit synthétique.

Je m'efforçai alors de préparer, pour le comparer avec ce composé, un isomère bicyclique de la tropidine, et je réussis par une voie synthétique, l'action de la méthylamine sur le bromure de cycloheptadiène, à obtenir l'*isotropidine*.

```
CH — CH — CH²
|    |     |
|  AzCH³  CH²
|    |     |
CH — CH — CH²
```

qui ne se différencie de la tropidine que par la place de la double liaison.

La base elle-même n'a pas été suffisamment étudiée jusqu'ici, vu sa grande difficulté d'obtention ; mais les sels du chlorométhylate d'isotropidine furent très bien préparés et soigneusement étudiés. Ces combinaisons présentent une très grande analogie dans les formes cristallines et les points de fusion avec les sels du chlorométhylate de tropidine et une comparaison très approfondie fut nécessaire pour découvrir les propriétés distinctives.

Les composés de la synthèse partielle de Merling présentent une analogie beaucoup plus grande avec les sels du chlorométhylate d'isotropidine, qu'avec les dérivés de la tropidine et apparaissent par suite comme un mélange dans lequel les combinaisons iso seraient en quantité prédominante.

Dans une communication précédente sur la synthèse de la tropidine, je dus par suite, à propos de la comparaison des aurates, faire prévoir que la combinaison provenant de la synthèse partielle était formée, pour la plus grande part, par de l'isotropidine. Cette conclusion, entre temps, a été reconnue exacte, à la suite d'une soigneuse étude cristallographique des platinates que le professeur Dr *Paul Groth*, assisté de MM. *H. Steinmetz* et *B. Gossner*, a eu la bonté de faire; je me permets à cette place

d'adresser à M. le professeur *Groth* et à MM. *Steinmetz* et *Gossner* mes remerciements les plus sincères pour cette importante confirmation de mon travail.

Le résultat de cette étude est que le platinate du composé synthétique est un mélange.

Il est formé en quantité prépondérante par des cristaux clinorhombiques qui ont été reconnus identiques avec le platinate du chlorométhylate d'isotropidine ; il contient en outre une plus petite quantité de cristaux rhombiques qui sont identiques dans ce qu'ils ont d'essentiel avec le platinate du chlorométhylate de tropidine (quoiqu'il y ait des différences d'angle appréciables) et qui constituent le dérivé tropique impur, vraisemblablement mélangé de la combinaison isotropique.

Il est donc indubitablement établi que le chlorométhylate obtenu à partir de l'α-méthyltropidine est constitué surtout par le chlorométhylate d'isotropidine, probablement mélangé avec du chlorométhylate de tropidine. — *A priori*, les deux bases tropidine et isotropidine sont très analogues mais il ne paraît pas très bien établi qu'il y ait migration de la double liaison à la haute température de la distillation du chlorométhylate.

J'ai donc, quoique Merling ait étudié son composé sous forme de la base et de son platinate, attribué moins de valeur à la comparaison de la tropidine avec la base obtenue par distillation du chlorométhylate dans la synthèse partielle.

Toutefois une petite quantité de base fut préparée d'après les indications de Merling et ses sels furent étudiés ; il se révéla, rien que pour le platinate, des différences visibles.

Quant à la portion de l'amine qui dans la synthèse partielle ne subit pas l'alkylation intramoléculaire, il est dit que c'est de la base α régénérée.

Cependant j'ai trouvé à l'analyse que l'huile séparée du chlorure d'ammonium est également une base chlorhydrique, mais impure. On peut donc penser qu'il y a là une modification cis-trans (comme pour les Δ^3 et Δ^4 méthyltropanes). En chauffant à plus haute température, il ne se produit qu'une décomposition. De plus, il résulte de ce qui suit, qu'une forme trans du 1-diméthylamino-4-chlorocycloheptène peut être contenue dans la substance à l'état de mélange.

La base chlorhydrique est transformée par une digestion de plusieurs jours avec une solution de bicarbonate de soude à froid, en une alkamine non saturée (point d'ébullition 128°-129° sous 11 millimètres de pression) et j'ai préparé ainsi une grande quantité de cette alkamine.

Cette oxybase trahit dans ses propriétés, dans ses réactions, de grandes analogies avec la méthyltropine, mais aussi des différences avec cette dernière ; au contraire elle présente une concordance tellement étroite avec la ψ-méthyltropine préparée par méthylation ultime de la ψ-tropine, tant dans la comparaison des dérivés benzoylés, que des produits d'addition avec le brome, que je les considère comme identiques.

Naturellement les deux formes isomères géométriques peuvent être mélangées et il n'y a aucune garantie de la complète homogénéité de la substance sirupeuse.

Les méthyltropines (formule II) ont leur oxydrile attaché au 3e atome de carbone à partir de l'azote et il s'ensuit que dans la plus grande partie de la base chlorhydrique (formule I) l'atome d'halogène est lié aussi au 3e atome de carbone ; alors comme une telle combinaison 1-amino-3-chloro ne peut être transformée en un dérivé du tropane, cela confirme que l'alkylation intramoléculaire ne peut avoir lieu pour une partie prépondérante de la base chlorhydrique, mais seulement pour une partie infime.

$$
\begin{array}{ccc}
\text{I} & & \text{II} \\
\begin{array}{ccccc}
 & & Az(CH^3)^2 & & \\
 & & | & & \\
CH^2 & — & CH & — & CH^2 \\
| & & & & | \\
| & & & & CHCl \\
| & & & & | \\
CH^2 & — & CH & = & CH^2
\end{array}
& \longrightarrow &
\begin{array}{ccccc}
 & & Az(CH^3)^2 & & \\
 & & | & & \\
CH^2 & — & CH & — & CH^2 \\
| & & & & | \\
| & & & & CHOH \\
| & & & & | \\
CH^2 & — & CH & = & CH
\end{array}
\end{array}
$$

De ces discussions, on a écarté toute formule hypothétique ; j'aurais pu cependant chercher à exprimer les réactions mentionnées par des formules, car on en tire profit pour fixer la constitution de l'α-méthyltropidine.

Des trois formules de structure à considérer pour la base en se fondant sur sa formation à partir de la tropidine, savoir :

$$
\begin{array}{ccc}
\text{I} & \text{II} & \text{III} \\
\begin{array}{ccccc}
 & & Az(CH^3)^2 & & \\
 & & | & & \\
CH^2 & — & CH & — & CH \\
| & & & & | \\
| & & & & CH \\
| & & & & | \\
CH^2 & — & CH & = & CH
\end{array}
&
\begin{array}{ccccc}
 & & Az(CH^3)^2 & & \\
 & & | & & \\
CH^2 & — & CH & — & CH \\
| & & & & \| \\
| & & & & CH \\
| & & & & | \\
CH & = & CH & — & CH^2
\end{array}
&
\begin{array}{ccccc}
 & & Az(CH^3)^2 & & \\
 & & | & & \\
CH^2 & — & CH & — & CH^2 \\
| & & & & | \\
| & & & & CH \\
| & & & & \| \\
CH & = & CH & — & CH
\end{array}
\end{array}
$$

la première a obtenu la préférence comme la plus vraisemblable, dans le précédent chapitre ; de plus, les formules II et III ne permettent pas d'envisager la formation de l'isotropidine à partir de la base chlorhydrique.

Des formules II et III se déduisent en particulier, comme facilement imaginables, les 6 formules suivantes pour les bases chlorhydriques

```
          1                         2                          3
      Az(CH³)²                  Az(CH³)²                   Az(CH³)²
         |                         |                          |
CH² — CH — CHCl           CH² — CH — CH²              CH — CH — CH²
 |           |             |           |               |          |
 |          CH²            |         CHCl              |        CHCl
 |           |             |           |               |          |
CH = CH — CH²             CH = CH — CH²               CH — CH² — CH²

          4                         5                          6
      Az(CH³)²                  Az(CH³)²                   Az(CH³)²
         |                         |                          |
CH — CH — CH              CH² — CH — CH²              CH² — CH — CH³
‖          |               |          |                |          |
‖         CH²              |         CH²               |        CHCl
‖          |               |          |                |          |
CH — CH² — CHCl           CH = CH — CHCl              CH² — CH = CH
```

savoir : de II par saturation d'une double liaison : 1, 2, 3, 4 ; de III par saturation d'une double liaison : 2 et 5 et en supposant une addition en 1, 4 sur deux doubles liaisons voisines 6. De ces six amines chlorées, aucune cependant ne peut se transformer en chlorométhylate d'isotropidine.

Au contraire, la formation des différents produits de réaction s'explique en admettant la formule de constitution I.

La question se pose ici de savoir si les règles que J. Thiele a découvertes dans ses recherches sur les produits d'addition en 1-4 et qu'il a établies tout d'abord pour les produits d'addition hydrogénés et bromés des acides et des carbures hydrogènes non saturés, s'appliquent aussi aux produits d'addition chlorhydrique de ces bases doublement non saturés — ceci me paraît *a priori* douteux et dans le cas présent peu vraisemblable.

Comme dans l'addition d'acide chlorhydrique au Δ^3-méthyltropane, l'atome de chlore se porte exclusivement sur le 4ᵉ atome de carbone, il semble donc prouvé qu'il y a une action prédominante du groupement aminé, qui peut surpasser la tendance à l'addition en 1-4.

En supposant qu'il y ait addition en 1-4 de l'acide chlorhydrique sur la méthyltropidine, la formule I, la seule prise en considération jusqu'ici, pour la méthyltropidine ne pourrait expliquer ni sa transformation en isotropidine, ni sa transformation en ψ-méthyltropine, car on aurait les formules suivantes pour les bases chlorhydriques.

```
      Az(CH³)²                          Az(CH³)²
         |                                 |
CH² — CH — CHCl                   CH² — CH — CH²
 |           |                     |          |
 |          CH          ou         |         CH
 |           |                     |          ‖
CH² — CH² — CH                    CH² — CHCl — CH
```

On obtient au contraire une explication satisfaisante de ces réactions quand on suppose que l'acide chlorhydrique, au lieu de se fixer en 1-4, sature une des doubles liaisons. La réaction principale est la fixation en $\Delta\beta\alpha$ et l'obtention du 1-diméthylamino-3-chlorocycloheptène qui avec le carbonate de potasse donne la ψ-méthyltropine.

```
      Az(CH³)²                          Az(CH³)²
         |                                 |
CH² — CH — CH²                    CH² — CH — CH²
 |          |                      |          |
 |        CHCl      ———————>       |        CHOH
 |          |                      |          |
CH² — CH = CH                     CH² — CH = CH
```

La réaction accessoire est la saturation de la double liaison entre C_4 et C_5 et alors le chlore peut se porter soit en C_4 soit en C_5 ; dans le premier cas, le produit d'addition se transforme en dérivé de l'isotropidine.

$Az(CH^3)^2$

$CH^2 - CH - CH$ | $CH - CH - CH^2$

CH | $Az(CH^3)(CH^3)(Cl)$ CH^2

$CH^3 - CH^2 - CHCl$ | $CH - CH - CH^2$

dans le 2ᵉ cas, il se forme le chlorométhylate de tropidine.

$Az(CH^3)^2$

$CH^2 - CH - CH$ | $CH^2 - CH - CH$

CH ⟶ $Az(CH^3)(CH^3)(Cl)$ CH

$CH^2 - CHCl - CH^2$ | $CH^2 - CH - CH^2$

Produit d'addition chlorhydrique de l'α-méthyltropidine. — Dans tous les essais, on a dissous avec précaution la base dans quatre à huit parties d'acide chlorhydrique concentré ; le liquide fut saturé de gaz chlorhydrique en refroidissant par un mélange de glace et de sel, puis abandonné de cinq à huit jours à la température ordinaire dans un flacon fermé par un bouchon fortement lié.

Tout d'abord, j'isolai la base chlorhydrique exactement d'après les données de Merling. La base mise en liberté par la potasse caustique fut reprise rapidement à l'éther, l'eau mère lavée à l'éther et la solution évaporée au bain-marie, une petite quantité de la base se transforma ainsi, comme d'ailleurs par échauffement lent, en sel ammonium qui ne se sépara pas bien cristallisé comme dans la formation du chlorométhylate de tropane, mais à l'état de sirop ou de produit partiellement cristallisé.

Alors que Merling pouvait encore retirer de l'eau-mère alcaline presque autant de sel ammonium que lui en donnait la base isolée, dans mes essais, l'eau-mère par addition d'iodure de potassium ne donna jamais qu'une trace d'iodométhylate de tropidine, il y eut simplement cristallisation de chlorure de potassium.

Dans la purification du produit de transformation au moyen de la vapeur d'eau, il ne passa pas d'α-méthyltropidine, mais une base très fortement colorée qui, en répétant le traitement à l'acide chlorhydrique, puis isolant de nouveau le produit de réaction, ne donna d'ailleurs plus de sel ammonium.

Pour isoler l'huile qui échappe à l'alkylation intramoléculaire avec plus de ménagement qu'en distillant dans la vapeur d'eau, je suivis, dans la plupart de mes essais, la marche suivante.

La solution éthérée de la base chlorhydrique séchée plusieurs fois sur du sulfate de soude desséché fut évaporée au bain-marie et l'huile restante chauffée pendant 15 minutes, puis on ajouta de l'éther anhydre et on laissa au sirop le temps de bien se déposer. La solution éthérée fut séparée ; le chlorure lavé encore à l'éther et l'éther fut de nouveau distillé ; de temps en temps la base, par un nouvel échauffement au bain-marie, fournit encore une petite quantité du produit de transformation, mais jamais elle n'en fournit une 3ᵉ fois.

Pour déterminer le rendement en chlorure d'ammonium, celui ci fut traité quantitativement par l'eau dans une petite capsule tarée ; la solution fut évaporée et le résidu pesé. Les rendements (déterminés d'autre part au moyen de l'iodure) différaient un peu, mais on ne trouva aucune différence nette soit que l'on ait employé l'α-méthyltropidine brute ou distillée dans le vide, obtenue à partir de la tropidine ou du cycloheptatriène.

Vraisemblablement, les circonstances de mes essais diffèrent sur quelques points des conditions dans lesquelles Merling obtint des rendements réellement plus considérables.

12 grammes d'α-méthyltropidine distillée (issue de la tropidine) donnèrent 1,2 gr. de chlorométhylate brut.

4,5 gr. d'α-méthyltropidine non distillée (issue de la tropidine) donnèrent 0,73 d'iodométhylate.

4 grammes d'α-méthyltropidine distillée (issue de C^7H^8) donnèrent 0,6 gr. d'iodométhylate.

3,7 gr. d'α-méthyltropidine non distillée (issue de C^7H^8) donnèrent 0,55 gr. de chlorométhylate impur, et des quantités analogues dans d'autres essais.

La base chlorhydrique non isomérisée fut employée pour l'analyse à l'état brut, car un essai de distillation sous pression réduite donna de mauvais résultats ; pour la débarrasser de l'éther qui y adhère fortement, je dirigeai dans l'huile placée dans le vide un courant d'air sec. La détermination du chlore donna un nombre considérablement plus faible que celui calculé pour la base chlorhydrique, mais elle montra que l'huile est formée pour la plus grande partie par cette base chlorhydrique.

0,2709 gr. donnent . . . . 0,2062 gr. AgCl (méthode de Carius)

	Calculé pour $C^9H^{16}AzCl$	Trouvé
Cl	20,41	18,82

En fait, cette portion non isomérisable, reprise par un excès d'une solution de carbonate neutre ou de bicarbonate de soude (la base s'y dissout) donna, par une action d'environ huit jours, une alkamine, très vraisemblablement identique à la ψ-méthyltropine ; on l'obtient encore plus simplement, directement à partir de la solution chlorhydrique concentrée de la base chlorhydrique.

D'une manière tout à fait analogue, la base contenant un groupe méthyle en moins, le méthylaminocycloheptadiène est transformable en un méthylaminocycloheptènol ; ces alkamines seront décrites dans une communication ultérieure.

5. *Sels du chlorométhylate formé à partir de l'α-méthyltropidine.*

Aurate. $C^8H^{13}AzCH^3Cl\ AuCl^3$. — Précipité épais, floconneux, jaune d'œuf qui se dépose bientôt à l'état pulvérulent, très difficilement soluble dans l'eau bouillante et dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud, presque insoluble dans ces solvants froids ; il se dissout d'une manière analogue dans l'alcool. L'aurate fut tout d'abord cristallisé dans l'eau bouillante et obtenu en tablettes microscopiques bien formées, hexagonales, plus rarement quadrilatères, et en même temps en agrégats en forme de lance. Par de nouvelles cristallisations dans l'alcool on obtient un mélange d'aiguilles très fines, de longs prismes minces en plus grande quantité et d'un petit nombre de tablettes microscopiques à contour généralement hexagonal. L'apparence reste la même, après de nouvelles cristallisations dans l'alcool. Ces observations furent faites avec des produits obtenus à partir de trois préparations différentes du chlorure d'ammonium.

D'autre part, comme l'aurate du chlorométhylate d'isotropidine (voir paragraphe D) ne cristallise dans l'alcool qu'en prismes et en fines aiguilles, et que l'aurate du chlorométhylate de tropidine (voir paragraphe C) ne cristallise dans ce solvant après deux cristallisations qu'en tablettes hexagonales, on a sans doute à faire ici à un mélange de ces deux aurates dans lequel la combinaison iso. est prépondérante.

L'aurate fond à 251-252 en se décomposant.

0,1438 gr. donnent . . . . 0,0597 gr. Au

	Calculé pour $C^9H^{16}AzCl^4Au$	Trouvé
Au.	41,32	4152

Ptatinate $(C^8H^{13}AzCH^3Cl)^2PtCl^4$. — Facilement soluble dans l'eau chaude, difficilement dans l'eau froide, il se précipite rapidement par addition de chlorure de platine au chlorométhylate, en partie sous forme d'aiguilles croisées, en partie en feuillets en forme de lancette ou en petites feuilles en forme de quadrilatères irréguliers. Par cristallisation, on obtient de longs prismes garnis en forme de plume, de petits prismes et de jolis cristaux en forme de table constitués par des prismes courts. Point de fusion avec décomposition 233°.

0,1912 gr. donnent . . . . 0,0542 gr. Pt

	Calculé pour $C^{18}H^{32}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt.	28,48	28,35

Pour l'étude cristallographique, j'ai fait cristalliser une plus grande quantité de ce platinate à partir de sa solution aqueuse étendue et je l'ai alors séparé en deux fractions. La plus grande partie (fraction A) se sépare par refroidissement de la solution en cristaux jaune orangé mal formés, en végétation de cristaux prismatiques et en agrégats de feuillets pointus et confus ; l'eau-mère donne par évaporation à l'air une plus petite quantité (fraction B) de cristaux prismatiques bien formés, à nombreuses faces.

Le professeur Groth a eu la bonté de faire mesurer les cristaux, et de me communiquer ce qui suit sur les résultats de cette étude.

Les cristaux de la fraction A sont clinorhombiques et identiques au chloroplatinate d'isotropidine qui fut également mesuré. Ils sont au contraire nettement différents du chloroplatinate de tropidine qui cristallise dans le système rhombique, quoiqu'il y ait une certaine analogie dans les angles des chloroplatinates de tropidine et d'isotropidine.

Les cristaux de la fraction B sont rhombiques et sont identiques, dans ce qu'ils ont d'essentiel avec les formes du platinate du chlorométhylate de tropidine, il y a généralement des différences d'angles appréciables mais elles peuvent s'expliquer par la présence du dérivé isotropique qui a des formes très voisines du système rhombique. Les cristaux B sont donc le platinate de chlorométhylate de tropidine impur.

Base obtenue à partir du chlorométhylate de la synthèse partielle. — Le chlorure d'ammonium (1 gramme) formé à partir de l'α-méthyltropidine fut distillé à sec et la base obtenue rectifiée une fois. Elle servit à préparer les sels qui furent comparés avec les sels de tropidine pure, décrits dans le paragraphe C ; le platinate se sépara alors notablement.

Picrate. — Précipité floconneux, très difficilement soluble à froid ; assez difficilement à chaud. Cristallisé dans l'eau, il forme des prismes minces, polichromatiques très longs. Se décompose peu à peu quand on le chauffe ; se colore en noir à 280°.

Aurate. — Précipité floconneux ; par cristallisation dans l'eau, on obtient de petits prismes croisés mats et des agrégats prismatiques confus ; et en outre encore des prismes plus gros, durs et épointés. La cristallisation ne paraît pas homogène sous le microscope, même après de nouvelles cristallisations. Point de fusion 204-205 avec décomposition.

Platinate. — Cristallise de sa solution concentrée et chaude en édifices rouge orangé foncé, mal formés ayant l'apparence de lames et de coins, se changeant en prismes par des cristallisations répétées.
L'apparence dimorphe caractéristique pour le platinate de tropidine ne put être observée même par cristallisation extrêmement lente et séjour de plusieurs mois des cristaux dans l'eau mère. Le point de décomposition, d'abord situé à 201, s'éleva peu à peu jusqu'à 210° environ.
Le platinate est ou bien différent de celui de tropidine ou plutôt formé par du platinate de tropidine fortement impur.

C. — Synthèse de la tropidine.

Transformation du Δ^4-méthyltropane en tropidine. — Le Δ^3 et le Δ^4-méthyltropane fixent du brome en solution acide et forment des dibromures qui mis en liberté de leurs sels constituent des huiles alcalines solubles dans l'éther.
Ces bases bromées se transforment lentement à froid, rapidement à chaud, dans une proportion élevée, en sels ammonium, substances cristallines insolubles dans l'éther, à réaction neutre qui ont la composition brute du bromure de bromotropaneméthylammonium.

$$C^7H^{11} - Az(CH^3)^2 \longrightarrow C^7H^{11}Br^2 - Az(CH^3)^2 \longrightarrow C^7H^{11}Br = Az(CH^3)^2Br$$

Les bases possédant une chaîne à 7 atomes de carbone se comportent donc vis-à-vis du brome et de l'acide chlorhydrique comme la diméthylpipéridine qui par fixation du brome se transforme en bromure d'α-bromométhyl-Az-diméthylpyrrolidinammonium d'après l'équation suivante :

$$CH^2 = CH - CH^2 - CH^2 - CH^2 - Az(CH^3)^2 + Br^2 = CH^2Br - CHBr - (CH^2)^3 - Az(CH^3)^2$$

```
           CH³
            |
CH³ — Az — Br
            |
           / \
CH² —/     \— CH — CH²Br
     |      |
CH² —|______|— CH²
```

Généralement, la formation des combinaisons bicycliques n'a pas lieu aussi facilement que la fermeture de la chaîne pyrrolidique ; la diméthylpipéridine donne à froid, déjà en présence de solvants indifférents, directement le sel ammonium alors que ce n'est pas le cas pour les méthyltropanes. Le sel de bromotropanammonium obtenu à partir du Δ^4-méthyltropane (préparé par réduction de l'α-méthyltropidine par le sodium) se transforme facilement en sel de tropidine méthylammonium avec séparation d'acide bromhydrique lorsqu'on fait agir la potasse caustique et ce dérivé est tout à fait pur, comme l'a montré en particulier la comparaison soigneuse du platinate et de l'aurate du chlorométhylate. A partir du sel ammonium ainsi préparé, on obtient, par distillation sèche du chlorure, la tropidine. Celle-ci présente dans ses caractères généraux, en particulier dans les propriétés caractéristiques de ses sels, une identité complète avec la base préparée par Ladenburg.
L'étude cristallographique du chloroplatinate, faite amicalement par les professeurs P. Groth et O. Steinmetz, confirma l'identité et la pureté de la base synthétique
Ces réactions complètent la synthèse de la tropidine, car le Δ^4 méthyltropane employé a été obtenu synthétiquement à partir du cycloheptatriène. En fait, la synthèse a été effectuée complètement à partir de la subérone et la préparation qui servit à la mesure cristallographique du platinate dérivait de l'acide subérique.
L'identité de la tropidine obtenue à partir du bromure d'ammonium une fois établie, on peut déduire de la constitution connue de la tropidine une conclusion sur le processus de la dernière phase de la synthèse.
Comme il y a alkylation intramoléculaire, on peut en conclure que le bromure du méthyltropane contient un atome de brome en C_4 ; le deuxième se trouve alors, soit en C_3, soit en C_5 et il reste alors à décider laquelle des formules I ou II convient au bromure formé tout d'abord.

```
            I                                  II
         Az(CH³)²                           Az(CH³)²
           |                                   |
CH² — CH — CH²                     CH² —— CH² —— CH²
|              |                   |               |
|            CHBr                  |              CH²
|              |                   |               |
CH² — CH² — CHBr                   CH² — CHBr — CHBr
```

Par fermeture de la chaîne du bromure I, le 2° atome de brome se trouve en noyau pyrrolidique ; pour le bromure II en noyau pipéridique ; l'introduction de la double liaison de la tropidine dans le noyau pipéridique après séparation d'acide bromhydrique ne peut donc être comprise qu'à partir de la formule II ; il s'ensuit que le méthyltropane employé, produit de réduction de l'α-méthyltropidine, possède la double liaison entre C^4 et C^5, c'est-à-dire en Δ^4.
La synthèse du bromométhylate de tropidine à partir du Δ^4 méthyltropane est représentée par les formules suivantes.

$$\begin{array}{l} Az(CH^3)^2 \\ CH^2 - CH - CH^2 \\ CH^2 \\ CH^2 - CH = CH \end{array} + Br^2 = \begin{array}{l} Az(CH^3)^2 \\ CH^2 - CH - CH^2 \\ CH^2 \\ CH^2 - CHBr - CHBr \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH^2 - CH - CH^2 \\ Az{<}(CH^3, CH^3, Br) \quad CH^2 \\ CH^2 - CH - CHBr \end{array} = HBr + \begin{array}{l} CH^2 - CH - CH \\ Az{<}(CH^3, CH^3, Br) \quad CH \\ CH^2 - CH - CH \end{array}$$

On peut donc esquisser brièvement comme suit le passage du cycloheptatriène à la tropidine.

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH = CH \\ CH \\ CH = CH - CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - CHBr - CH \\ CH \\ CH^2 - CH = CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} Az(CH^3)^2 \\ CH^2 - CH - CH \\ CH \\ CH^2 - CH = CH \end{array} \longrightarrow$$

cycloheptatriène — monobromhydrate — α-méthyltropidine

$$\begin{array}{l} Az(CH^3)^2 \\ CH^2 - CH - CH^2 \\ CH^2 \\ CH^2 - CH = CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} Az(CH^3)^2 \\ CH^2 - CH - CH^2 \\ CH^2 \\ CH^2 - CHBr - CHBr \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - CH - CH^2 \\ Az{<}(CH^3, CH^3, Br) \quad CH \\ CH^2 - CH - CHBr \end{array} \longrightarrow$$

Δ^4-méthyltropane — bromure — brométhylate de bromotropane

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH - CH \\ Az{<}(CH^3, CH^3, Br) \quad CH \\ CH^2 - CH - CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - CH - CH \\ AzCH^3 \quad CH \\ CH^2 - CH - CH^2 \end{array}$$

bromométhylate de tropidine — tropidine

Réactions du bromure de bromotropaneméthylammonium. — La manière de se comporter vis-à-vis des agents de réduction du bromométhylate de bromotropane, paraît très remarquable et sans analogue. Aussi, cela m'a-t-il engagé, il y a quelque temps, à étudier à ce point de vue également les bromure et iodure de la diméthylpipéridine. Ces recherches, dont les résultats ont été publiés aux Berichte, ont montré que les dérivés pyrrolidiques halogénés dérivés de la diméthylpipéridine se conduisent au point de vue de leur réduction d'une manière tout à fait analogue aux dérivés du tropane. Inversement, on obtient de nouveau la diméthylpipéridine à partir du bromure et de l'iodure, d'après la méthode ordinaire de réduction, par ouverture de la chaîne ; les deux atomes d'halogène, dont un est lié à l'azote, le deuxième au carbone, partent simultanément sans être remplacés par l'hydrogène, comme pour les dibromures des oléfines.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 - Az - Br \\ CH^2 - \square - CH - CH^2Br \\ CH^2 - \square - CH^2 \end{array} + H^2 = 2\,HBr + \begin{array}{l} CH^3 - Az - CH^3 \\ CH^2 - \square - CH = CH^2 \\ CH^2 - \square - CH^2 \end{array}$$

Au contraire, il fut possible, à l'aide de poudre de zinc et d'acide iodhydrique, d'obtenir une réduction complète et formation du sel de méthylpyrrolidineammonium.

$$\begin{array}{l} \qquad CH^3 \\ \qquad \;| \\ CH^3 - Az - Br \\ \qquad \;| \\ CH^2 - \diagup\!\diagdown - CH - CH^2Br \\ CH^2 - \!\!\!\underline{\quad}\!\!\! - CH^2 \end{array} + H^2 = HBr + \begin{array}{l} \qquad CH^3 \\ \qquad \;| \\ CH^3 - Az - Br \\ \qquad \;| \\ CH^2 - \diagup\!\diagdown - CH - CH^3 \\ CH^2 - \!\!\!\underline{\quad}\!\!\! - CH^2 \end{array}$$

Le sel de tropaneméthylammonium s'obtient d'une manière analogue à partir du bromométhylate de bromotropane, exclusivement par ce procédé de réduction

$$\begin{array}{lll} CH^2 - & CH \;\text{——} & CHBr \\ | & | \quad CH^3 & | \\ | & Az \!\!<\!\! CH^3 & CH^2 \\ | & | \quad Br & | \\ CH^2 - & CH \;\text{——} & CH \end{array} + H^2 = HBr + \begin{array}{lll} CH^2 - & CH \;\text{——} & CH^2 \\ | & | \quad CH^3 & | \\ | & Az \!\!<\!\! CH^3 & CH^2 \\ | & | \quad Br & | \\ CH^2 - & CH \;\text{——} & CH^2 \end{array}$$

et c'est là une deuxième synthèse du tropane.

Les agents de réduction ordinaires enlèvent aussi au bromure de bromotropaneméthylammonium, les deux atomes d'halogène sans substitution d'hydrogène ; de cette façon le système bicyclique est de nouveau ouvert et il se forme une base tropique monocyclique. Celle-ci est différente du méthyltropane employé et contient très vraisemblablement la double liaison en Δ^3.

$$\begin{array}{lll} CH^2 - & CH \;\text{——} & CHBr \\ | & | \quad CH^3 & | \\ | & Az \!\!<\!\! CH^3 & CH^2 \\ | & | \quad Br & | \\ CH^2 - & CH \;\text{——} & CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{lll} & Az(CH^3)^2 & \\ & | & \\ CH^2 - & CH - & CH^2 \\ | & & | \\ | & & CH \\ | & & \| \\ CH^2 - & CH^2 - & CH \end{array}$$

On devait attendre la régénération du Δ^4 méthyltropane à partir du bromure et il est peu aisé de comprendre la migration de la double liaison. Cependant cette observation n'est pas une objection à la constitution admise pour la base Δ^4, car si par addition puis élimination de brome on ne revient pas au produit initial, on peut supposer une migration de la double liaison, si toutefois on ne veut pas recourir à l'hypothèse de l'isomérie cis-trans, très peu vraisemblable ici.

Produits de réaction obtenus à partir du Δ^3 méthyltropane. — Le bromure de la base Δ^3 se transforme comme celui du Δ^4 méthyltropane en un bromométhylate de bromotropane qui, par enlèvement d'acide bromhydrique, donne un sel ammonium non saturé. Conformément aux formules suivantes, il faut attendre ici la formation de bromométhylate d'isotropidine.

$$\begin{array}{lll} & Az(CH^3)^2 & \\ & | & \\ CH^2 - & CH - & CH^2 \\ | & & | \\ | & & CHBr \\ | & & | \\ CH^2 - & CH^2 - & CHBr \end{array} \longrightarrow \begin{array}{lll} CH^2 - & CH \;\text{——} & CH^2 \\ | & | \quad CH^3 & | \\ | & Az \!\!<\!\! CH^3 & CH^2 \\ | & | \quad Br & | \\ CHBr - & CH \;\text{——} & CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{lll} CH^2 - & CH \;\text{——} & CH \\ | & | \quad CH^3 & | \\ | & Az \!\!<\!\! CH^3 & CH^2 \\ | & | \quad Br & | \\ CH - & CH \;\text{——} & CH^2 \end{array}$$

En fait, le sel de bromammonium (bromométhylate de 6-bromotropane) présentait des différences très nettes avec celui plus haut mentionné et de même les dérivés du sel ammonium non saturé différaient des dérivés de la tropidine. Cependant on ne put constater aucune identité complète avec les combinaisons iso, mais il sembla qu'on obtenait des mélanges dans lesquels les combinaisons iso étaient en quantité prépondérante. Comme je ne puis donner aucune explication satisfaisante de ces observations, ces recherches seront approfondies.

6° Addition de brome au Δ⁴ méthyltropane.

(Bromure de 2-bromotropaneméthylammonium)

```
CH² — CH ——— CHBr
|      |  CH³    |
|     Az<—CH³  CH²
|      |  Br     |
CH² — CH ——— CH²
```

Si l'addition de brome à la diméthylpipéridine et au Δ^4 méthyltropane conduit à des corps de structure et de réactions analogues, le processus de l'action de l'halogène sur les deux bases est cependant tout à fait différent.

Lorsqu'on traite la diméthylpipéridine en solution chloroformique par le brome, il se forme directement et presque quantitativement le bromure d'ammonium ; dans un essai dans un tube à réactions, le brome précipite instantanément de la solution chloroformique de la base un précipité blanc cristallin.

Dans un essai analogue avec le Δ^4 méthyltropane, le liquide se colore en brun sans formation de précipité ; par addition d'un excès de brome, il se sépare de la solution chloroformique une huile lourde, de couleur sombre et incristallisable.

La formation du sel ammonium bromé a lieu en deux phases ; on fixe d'abord le brome en solution acide, puis on isole le bromure qui alors s'isomérise.

10 grammes de méthyltropane sont étendus de 4 fois leur poids d'eau et dissous dans 23,3 gr. d'acide bromhydrique à 25 %; en agitant à la turbine et refroidissant par un mélange de glace et de sel, on y laisse couler goutte à goutte la solution de 2 atomes de brome (11,5 gr.) dans 34,5 gr. d'acide acétique. La couleur du brome disparaît aussitôt et le liquide s'échauffe; aux dernières gouttes, il subsiste une faible coloration jaune. Il se sépare, du liquide fortement refroidi, une huile jaunâtre épaisse qui s'y redissout à la température de la salle.

La solution acide est rendue alcaline par une solution de soude en refroidissant soigneusement; il se sépare alors une huile lourde, incolore, fortement réfringente, à réaction alcaline ; c'est le bibromure formé tout d'abord.

Une prise d'essai permit de voir qu'il est stable au permanganate en solution sulfurique.

L'huile est extraite à l'éther refroidi, dans lequel elle est moyennement soluble, le plus rapidement possible : la solution éthérée est filtrée aussitôt et évaporée au bain-marie ; alors a lieu rapidement la transformation en bromure d'ammonium insoluble dans l'éther qui se produit déjà lentement à froid. On évite l'échauffement de la substance en ajoutant de l'alcool à la solution éthérée évaporée. Si on omet cette précaution, la transformation se fait après disparition complète du dissolvant avec une violence explosive et le produit de la réaction s'échauffe jusqu'à carbonisation partielle.

Par ébullition de la solution alcoolique concentrée, la transformation a lieu tranquillement ; elle est terminée après quelques minutes. Le produit de la réaction incolore et cristallin, mais souillé par une quantité notable d'un produit accessoire sirupeux, est isolé par trituration avec de l'alcool absolu, essorage et lavage à l'alcool. On obtint ce bromure complètement pur par cristallisation dans l'alcool éthylique, où il se dissout facilement à chaud, difficilement mais notablement à froid.

Il cristallise en beaux prismes blancs qui fondent à 296° avec formation d'écume. Le produit est extrêmement soluble dans l'eau, et y donne une réaction neutre ; il est insoluble dans l'éther ; et stable à l'air.

Le rendement en produit pur oscillait entre 5,6 gr. et 6,7 gr , c'est-à-dire en moyenne 30 % du rendement théorique ; 19,7 gr. de Δ^4 méthyltropane de la subérone donnèrent 13 grammes de bromure. Il est apparemment avantageux pour le rendement d'opérer sur de petites quantités (1 gramme) de la base.

Le bromométhylate de bromotropane est, comme la tropine et ses dérivés, susceptible d'exister sous 2 formes isomères cis-trans. Le bromure d'ammonium décrit paraît cependant être homogène dans la cristallisation fractionnée ; l'étude comparative de toutes les cristallisations jusqu'à la dernière portion, et aussi la transformation en platinate plaident en faveur de l'unité de la substance.

I. 0,2752 gr. donnent. . . . . . . 0,3436 gr. AgBr (par chauffage avec CaO)
II. 0,1208 » » . . . . 0,1514 » AgBr (»)

	Calculé pour $C^9H^{17}AzBr$	Trouvé I	Trouvé II
Br	53,46	53,13	53,33

Pour les bases non saturées, analogues au méthyltropane (par exemple, la méthyltropidine), je me servis tout d'abord d'un procédé de bromuration commode, différent qui peut aussi être employé avec profit pour l'obtention du bromométhylate de bromotropane. On laisse couler goutte à goutte dans la solution bromhydrique de la base, la solution de la quantité calculée de brome dans environ 10 parties de chloroforme, en agitant fortement à la turbine et refroidissant. En alcalinisant, on sépare le bromure huileux de la couche de chloroforme.

Dans la transformation du dibromure liquide en dibromure cristallin, il se forme une grande quantité de produits accessoires sirupeux desquels on ne peut isoler aucune substance homogène et bien caractérisée. Sans doute, le sirop contient une modification trans du dibromure (ou des produits de transformation de celle-ci) qui subit plus difficilement l'alkylation intramoléculaire, la température de décomposition se trouvant plus bas que la température de transformation. Par échauffement lent, ces produits accessoires huileux subissent soudainement vers 140° une décomposition explosive avec formation d'écume et dégagement de nuages de vapeurs acides.

Dérivés du bromure de 2-bromotropaneméthylammonium. Platinate du chlorométhylate de bromotropane $(C^8H^{14}BrAzCH^3Cl)^2PtCl^4$. — Par digestion de la solution du bromure avec du chlorure d'argent fraîchement précipité on obtient une solution de chlorométhylate dans laquelle le chlorure de platine produit la séparation d'un sel jaune rouge, cristallisé en fins cristaux. Ce chloroplatinate est presque insoluble dans l'eau à froid, assez difficilement soluble à la température d'ébullition ; il cristallise de la dissolution en petits cristaux brillants à arêtes vives qui sont monoréfringents, appartiennent au système cubique et présentent au microscope des formes caractéristiques ; par cristallisation lente on a surtout des octaèdres et, à côté, l'octaèdre combiné à l'hexaèdre. Ce platinate est anhydre ; il fond en se décomposant à 246°-247° (en chauffant lentement).

0,2081 gr. donnent . . . . 0,0472 gr. Pt (par chauffe avec la chaux)

	Calculé pour $C^{18}H^{34}Az^2Cl^6Br^2Pt$	Trouvé
Pt.	23,03	22,97

Iodométhylate de bromotropane $C^8H^{14}BrAzCH^3I$. — En mélangeant des dissolutions aqueuses très concentrées du bromure d'ammonium et d'iodure de potassium, l'iodométhylate se sépare en partie sous forme d'un précipité cristallin, facilement soluble dans l'eau, même à froid. Dans l'alcool, où il est assez difficilement soluble à chaud, à peu près insoluble à froid, il cristallise en longs prismes ; il se fonce vers 200° en commençant à se décomposer et fond vers 262° avec formation d'écume.

0,2461 gr. donnent . . . . 0,3019 gr. AgBr + AgI

	Calculé pour $C^9H^{17}AzBrI$	Trouvé
Br + I	59,77	60,02

Iodométhylate de 2-Iodotropane $C^8H^{14}IAzCH^3I$. — L'action de l'iode sur le Δ^4 méthyltropane se passe autrement que celle du brome ; en solution chloroformique, il y a addition directe avec formation de l'iodure d'iodammonium cristallisé et à réaction neutre comme pour la diméthylpipéridine, mais beaucoup moins facilement.

On dilue 2 grammes de base avec du chloroforme et on laisse couler goutte à goutte la solution dans le chloroforme de 3,6 gr. d'iode en refroidissant et agitant à la turbine. Tout d'abord la coloration de la solution d'iode passe au brun clair ; puis la combinaison cristallisée se sépare sans que tout l'iode entre en réaction ; le liquide est finalement coloré en brun foncé ; le dépôt cristallin ne pèse qu'environ 1,2 gr.

L'iodure est difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante (dans 20 parties environ). Il en cristallise en feuillets quadrilatères anhydres qui fondent en se décomposant à 251°-252°. Dans l'alcool, il est difficilement soluble à chaud, presque insoluble à froid.

0,1726 gr. donnent . . . . 0,2057 gr. AgI (Méthode de Carius)

	Calculé pour $C^9H^{17}AzI^2$	Trouvé
I	64,57	64,39

Passage par réduction du bromométhylate de 2-bromotropane au sel de tropaneméthylammonium. — Pendant que la plupart des agents de réduction, l'amalgame de sodium ou le zinc et les acides donnent à partir du bromure le Δ^3 méthyltropane (Voir 5. Communication II), la réduction complète à l'état de sel ammonium du tropane se fait à froid par la poudre de zinc et l'acide iodhydrique concentré ; on opère comme pour passer du bromure ou de l'iodure correspondant à la diméthylpipéridine à l'iodure d'α méthylpyrrolidine-méthylammonium.

Dans la solution de 5 grammes de bromure dans 45 grammes d'acide iodhydrique de densité 1,7 on introduit 5,5 gr de poudre de zinc par toutes petites portions en refroidissant et agitant de façon que la température reste toujours au-dessous de 0°. Quand, après 4 heures de digestion, la plus grande partie de la poudre de zinc a été employée, on termine la solution de cette dernière en chauffant faiblement au bain-marie. En traitant par une solution de soude jusqu'à dissolution de l'oxyde de zinc, on sépare l'iodométhylate de tropane, qui est essoré rapidement à la trompe, puis lavé à l'eau et à l'alcool. Après une cristallisation dans l'eau, l'iodure était pur et identique dans sa composition brute et ses propriétés avec l'iodométhylate d'hydrotropidine. Le rendement était voisin du rendement calculé.

0,1776 gr. donnent . . . . 0,1551 gr. AgI

	Calculé pour $C^9H^{18}AzI$	Trouvé
I	47,50	47,18

7. *Tropidine synthétique. Iodométhylate de tropidine* $C^8H^{13}AzCH^3I$. — Le bromure de bromotropaneméthylammonium extrêmement soluble dans l'eau est précipité par une lessive de soude sous forme de beaux cristaux, et cela seulement en solution très concentrée. En chauffant liquide alcalin, le précipité se redissout pour se séparer de nouveau à l'état huileux, quand l'ébullition cesse, à l'état solide par refroidissement. Par cuisson prolongée il se produit une modification ; une partie de la substance donne une base volatile ayant l'odeur du méthyltropane ; la partie principale subsiste, mais est maintenant plus légère, et solide et incolore même à chaud ; ce produit de transformation se dissout rapidement quand on étend le liquide et se sépare inaltéré par évaporation sans autre séparation d'amine. C'est seulement par très forte concentration et à une température plus élevée que le sel se décompose complètement avec formation de diméthylamine.

La réaction principale consiste donc dans la séparation d'acide bromhydrique et la formation du bromométhylate de tropidine très stable ; une réaction accessoire est la formation d'une base tertiaire non saturée, la méthyltropidine sans doute.

Pour préparer le sel ammonium non saturé, on dissout le bromométhylate avec son poids de soude caustique dans 20 fois son poids d'eau, et on cuit deux heures au réfrigérant ascendant. Il ne se forme alors qu'une petite quantité de base tertiaire et on peut isoler 80 à 90 % en sel ammonium non saturé, le mieux sous forme d'iodure, en ajoutant à la solution alcaline la quantité convenable d'iodure de potassium, on évapore partiellement et on complète la séparation de l'iodure par addition d'une lessive de soude concentrée ; l'iodure est essoré et lavé à l'alcool.

On peut isoler plus commodément l'iodométhylate plus pur du liquide fortement alcalin en se servant de sa solubilité dans le chloroforme. Elle permet de séparer la substance des iodométhylates analogues, comme celui du tropane. L'iodure de tropidine méthylammonium est facilement soluble à froid dans le chloroforme sec, beaucoup plus difficilement à chaud, de telle sorte qu'en chauffant la solution saturée à froid, il se dépose aussitôt des cristaux.

L'iodométhylate de tropidine synthétique est pur après cristallisation dans l'alcool absolu. Il fut exactement comparé avec une préparation de tropidine de l'atropine, et transformé en chlorométhylate pour servir sous forme de platinate et d'aurate à une soigneuse comparaison avec les dérivés de la tropidine. On reconnut ainsi l'homogénéité de l'iodométhylate synthétique et son identité avec le composé de la tropidine naturelle.

L'iodométhylate de tropidine est très facilement soluble dans l'eau même à froid, difficilement dans l'alcool froid, soluble dans 9 parties d'alcool à 99 % à la température d'ébullition. Il cristallise en petits cubes réfringents, en feuillets quadratiques, et en agrégats dendritiques et pyramides creuses, analogues à celles du sel marin. Il n'est pas encore décomposé à 300°.

0,1942 gr. donnent . . . . 0,1709 gr. AgI

	Calculé pour $C^9H^{16}AzI$	Trouvé
I	47,86	47,55

Platinate du chlorométhylate de tropidine synthétique $(C^8H^{13}AzCH^3Cl)^2PtCl^4$. — L'iodométhylate donne avec le chlorure d'argent fraîchement précipité la solution du chlorure ; celle-ci, par addition de chlorure de platine, donne un bel et abondant précipité cristallin : formé de feuillets brillants rouge orangé clair constitués par des prismes accolés l'un à l'autre comme la barbe d'une plume, puis de prismes simples bien formés ; enfin des prismes croisés deux à deux en formant un angle aigu ; l'eau mère donne par cristallisation très lente des tablettes oblongues. Par une nouvelle cristallisation, il se forme surtout de beaux prismes hémimorphes.

Ce sel est difficilement, mais toujours notablement soluble dans l'eau froide, beaucoup plus facilement dans l'eau chaude ; il est anhydre et fond en se décomposant à 237°.

0,1325 gr. donnent . . . . 0,0377 gr. Pt

	Calculé pour $C^{18}H^{32}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt	28,48	28,45

Le platinate du chlorométhylate synthétique est homogène et identique avec le composé préparé à partir de la tropine dont on a donné les mesures cristallographiques dans le paragraphe B.

Sel d'or du chlorométhylate de tropidine synthétique $C^8H^{13}AzCH^3ClAuCl^3$. — La solution du chlorométhylate donne, immédiatement avec le chlorure d'or, un précipité floconneux jaune clair ; celui-ci est très difficilement soluble dans l'eau froide, difficilement dans l'eau chaude et l'acide chlorhydrique étendu chaud, assez difficilement dans l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'alcool froid. L'aurate cristallise de sa solution aqueuse saturée à chaud en tablettes très petites, brillantes et nettement formées qui, au microscope, montrent un contour hexagonal ou rarement quadrilatère. Il était important, pour la comparaison de la substance avec d'autres composés, par exemple le dérivé isotropique correspondant, qu'il ne se forme, même par une deuxième cristallisation dans l'alcool, que des tablettes microscopiques à contour hexagonal. Le corps de comparaison préparé à partir de l'atropa-tropidine se comporte d'une manière analogue, alors que la combinaison iso (voir chapitre D) cristallise exclusivement de sa solution alcoolique en aiguilles fines comme les cheveux.

L'aurate fond à 253° en se décomposant.

0,1074 gr. donnent . . . . 0,0442 gr. Au

	Calculé pour $C^9H^{16}AzCl^4Au$	Trouvé
Au.	41,32	41,15

Tropidine (tropène)

```
CH² — CH —— CH
 |     |     ||
 |   Az—CH³  CH
 |     |     |
CH² — CH —— CH²
```

Pour la comparer à la tropidine issue de l'atropine et de la cocaïne, on prépara la base à partir du chlorométhylate synthétique ; pour cela, on sécha ce dernier jusqu'à poids constant à 130° et on le dis-

tilla dans un petit ballon à fractionnement chauffé au bain de métal. La base la plus pure fut obtenue en effectuant dans le vide la décomposition du sel ammonium ; dans ce cas il est nécessaire de retenir les vapeurs dans de l'acide chlorhydrique étendu. Le tableau suivant donne le rendement en tropidine (base pure, fractionnée) dans une préparation à partir de la subérone.

$C^7H^{12}O \longrightarrow C^7H^{12} \longrightarrow C^7H^{10} \longrightarrow C^7H^8 \longrightarrow C^7H^9Az(CH^3)^2$

70 grammes — 50 grammes — 26,7 gr. — 22,1 gr. — 21 grammes brut

$C^7H^{11}Az(CH^3)^2 \longrightarrow C^7H^{11}BrAz(CH^3)^2Br \longrightarrow C^7H^{10}Az(CH^3)$

19,7 gr. — 13 grammes — 2,9 gr.

Après dessiccation, la tropidine bout à 163° (corrigé) et possède les propriétés que lui a attribuées Ladenburg dans sa note sur la constitution de l'atropine.

0,1839 gr. donnent . . . . 0,5260 gr. CO^2 et 0,1749 gr. H^2O

	Calculé pour $C^8H^{13}Az$	Trouvé
C	77,94	78,01
H	10,66	10,57

Pour établir avec plus de certitude la pureté et l'identité de la base, ses sels ont été étudiés à côté des corps de comparaison. Des cristallisations fractionnées n'ont alors laissé aucun doute sur l'unité de la substance. Les observations qui suivent, qui ont été rassemblées pour les dérivés de la tropidine synthétique, permettent de reconnaître l'identité complète avec la description complète donnée par Ladenburg, et les résultats très soignés que A. Einhorn a communiqués sur l'identification de la tropidine obtenue à partir de l'anhydroecgonine.

Le *picrate* est un précipité épais, floconneux qui est très difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement, quoique difficilement encore dans l'eau bouillante. Il cristallise de sa dissolution chaude en prismes très longs, minces, jaune clair et pléochromatiques, sans terminaison. Il se décompose peu à peu vers 280° et fond avec formation d'écume vers 285°.

Le *sel d'or* est facilement soluble dans l'eau chaude, difficilement dans l'eau froide et forme un précipité cristallin d'une belle couleur jaune. Par cristallisation on obtient de petits prismes et de petites aiguilles qui sont ordinairement rangés parallèlement en séries sur des prismes plus longs. Le sel présente le dimorphisme observé par Lehmann ; à chaud on put observer au microscope l'apparition de la modification régulière (petits cubes).

Le point de fusion de l'aurate reste fixe à 205° (avec décomposition) même après des cristallisations répétées (212° d'après Einhorn).

Platinate. — Par cristallisation du platinate pur, on obtient des prismes de couleur orangé clair de la modification instable, à côté desquels apparaissent après quelques heures ou quelquefois seulement dans l'espace de quelques jours les cristaux rouge orangé foncé, à nombreuses faces de la modification stable ; on obtient des cristaux du poids d'un demi-gramme ayant l'apparence du bichromate de potassium. Les cristaux de la deuxième forme s'accroissent aux dépens de ceux formés tout d'abord qui fréquemment se dissolvent à nouveau ; de temps en temps aussi, les prismes rhombiques orangé clair deviennent mats et opaques par leur transformation en agrégats de la modification clinorhombique. Cependant, si les premiers cristaux s'élèvent en dehors de l'eau mère qui s'évapore, il est souvent permis de les conserver, clairs et avec des faces brillantes, même pendant longtemps.

Le sel est toujours anhydre; son point de décomposition dépend assez de la conduite de la chauffe ; je l'ai observé à 217° (d'après Merling, 224°).

0,2650 gr. donnent . . . . 0,0788 gr. Pt

	Calculé pour $C^{16}H^{28}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt	29,70	29,74

Toutes les cristallisations du chloroplatinate ont été soumises à l'étude cristallographique. Le professeur Groth, a eu la bonté de la faire exécuter.

8. *Addition de brome au Δ^3-méthyltropane. Bromure de 6-bromotropaneméthylammonium.*

Bromure de 6-bromotropaneméthylammonium

```
CH² — CH ——— CH²
|      |  ,CH³   |
|     Az<—CH³  CH²
|      |  `Br    |
CHBr — CH ——— CH²
```

Quoique l'étude des produits de transformation du bromure de la base Δ^3 n'ait pas encore donné de résultat décisif, ceux-ci doivent être brièvement présentés car ils contribuent à caractériser le méthyltropane. Comme matière première pour l'obtention des substances analysées, on se servit du produit de méthylation ultime du tropane ; les propriétés n'ont été étudiées que pour l'aurate et le platinate correspondant au Δ^3 méthyltropane qui fut obtenu par réduction du bromométhylate de 2-bromotropane.

La base fixe quantitativement deux atomes de brome en solution bromhydrique ; l'isolement du dibromure et la transformation en sel ammonium furent faits comme pour le Δ^4-méthyltropane ; mais avec de beaucoup plus petites quantités de matière ; c'est peut-être là la raison pour laquelle le procédé réussit mieux et le rendement en produit cristallisé fut meilleur (1,25 gr. de bromure à partir de 1 gramme de base).

Le sel de bromammonium présentait les mêmes solubilités que celui précédemment décrit ; il s'en distinguait par un mode particulier de cristallisation ; il se sépare d'abord de sa solution alcoolique chaude en agrégats très volumineux, brillants comme la soie rayons. — La masse cristalline ainsi obtenue se liquifiait de nouveau, quand on l'abandonnait à elle même, puis se transformait en faisceaux beaucoup moins volumineux de prismes mats et fins. La substance reste inaltérée jusqu'à 300°.

0,2310 gr. donnent . . . . 0,2899 gr. AgBr

	Calculé pour $C^9H^{17}AzBr^2$	Trouvé
Br	53,46	53,41

Platinate du chlorométhylate de bromotropane $(C^8H^{14}AzBrCH^3Cl)^2PtCl^4$. — Précipité jaune rougeâtre, difficilement soluble dans l'eau froide, assez facilement dans ce solvant, à l'ébullition. Il cristallise en feuillets allongés hexagonaux qui fondent à 250° en se décomposant.

0,2264 gr. donnent . . . . 0,2899 gr. AgBr

	Calculé pour $C^{18}H^{34}Az^2Br^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt	23,03	23,01

Sel ammonium non saturé. — Le deuxième bromométhylate de bromotropane se comporte vis-à-vis des alcalis comme le premier ; la combinaison formée par séparation d'acide bromhydrique fut isolée à l'état d'iodure d'ammonium et étudiée sous la forme des sels du chlorométhylate.

Platinate $(C^8H^{13}AzCH^3Cl)^2PtCl^4$. — Précipité qui se sépare immédiatement. Il est formé de petites aiguilles orangé clair ; il est difficilement soluble dans l'eau froide, facilement dans ce solvant chaud ; il forme par cristallisation des prismes fondant à 233-234° en se décomposant.

0,1369 gr. donnent . . . . 0,0389 gr. Pt

	Calculé pour $C^{18}H^{32}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt	28,48	28,42

Aurate $C^8H^{13}AzCH^3ClAuCl^3$. — Il cristallise de l'eau bouillante où il est beaucoup plus facilement soluble qu'à froid (quoique difficilement soluble) sous forme de tablettes jaune d'or, microscopiques, hexagonales et brillantes. Par nouvelle cristallisation de ce chloraurate dans l'alcool absolu chaud (où il est assez difficilement soluble) on obtient au contraire surtout des aiguilles longues et fines ; et à côté de ces dernières encore un petit nombre de tablettes microscopiques. Point de fusion (avec décomposition) 258°.

0,1074 gr. donnent . . . . 0,0442 gr. Au

	Calculé pour $C^9H^{16}AzCl^4Au$	Trouvé
Au.	41,32	41,15

D. — Synthèse de l'isotropidine

Par action de la méthylamine sur le bibromure de cycloheptadiène, prend naissance d'après l'équation

$$C^7H^{10}Br^2 + AzH^2CH^3 = 2\,HBr + C^7H^{10}AzCH^3.$$

une base ayant la composition brute de la tropidine qui contient un azote tertiaire faisant par suite partie de la chaîne. Si la base elle-même n'a pas encore été suffisamment étudiée, une étude précise de ses sels ammonium a cependant montré qu'elle est différente de la tropidine, mais très voisine de cette dernière. Aussi a-t on pu la désigner sous le nom d'*isotropidine*.

Toutes les synthèses de dérivés du tropane décrites dans les chapitres précédents reposent sur l'obtention des produits d'additions avec les halogènes et les hydracides des bases à 7 atomes de carbone, et l'alkylation intramoléculaire des combinaisons halogénées ; dans la synthèse de l'isotropidine, au contraire, on passe directement du carbure halogéné à l'amine bicyclique. A la vérité, il n'y a là aucune différence essentielle, car on peut très bien s'expliquer la formation de l'isotropidine en supposant que dans la première phase de la réaction il se forme le bromhydrate d'une base secondaire monobromée, laquelle est mise en liberté de ce sel par un excès de méthylamine. Alors, comme cela a lieu pour les produits d'addition bromés et chlorhydriques du méthyltropane, l'halogène agit à l'intérieur de la molécule sur le groupe aminé qui est ici un groupe secondaire, et il se détache dans la 2e phase de l'acide bromhydrique avec ouverture de la chaîne, suivant les équations.

I $$C^7H^{10}Br^2 + 2\,AzH^2CH^3 = C^7H^{10}BrAzHCH^3 + (AzH^2CH^3)HBr$$

II $$C^7H^{10}BrAzHCH^3 = (C^7H^{10}AzCH^3)HBr$$

Le cycloheptadiène, obtenu à partir de la subérone en passant par le Δ^2-diméthylaminocycloheptène, a, vu son mode de formation, ses doubles liaisons voisines (formule I). Quant au bibromure de ce carbure d'hydrogène, il est alors vraisemblable de supposer, conformément aux travaux préparatoires de J. Thiele, que ses 2 atomes de brome sont fixés en position 1,4 (formule II) comme l'oxydation l'a montré pour le bibromure de butadiène $CH^2Br — CH = CH — CH^2Br$ et le cyclopentadiène encore plus comparable au corps dont on s'occupe.

```
     CH²
    /  \
CHBr    CHBr
 |        |
 CH  ==  CH
```

La formation de la base cyclique donne alors un corps à cette hypothèse, et la méthode peut en tirer parti dans d'autres cas, par exemple dans le cas des carbures d'hydrogène du type du butadiène qui doivent donner des pyrrolines analogues à l'isotropidine. Les atomes de brome pourraient être aussi dans le bibromure de cycloheptadiène non pas en position 1-4, mais voisins (formule III).

```
          I                          II
CH² — CH² — CH            CH² — CH² — CHBr            CH² — CH² — CHBr
 |           ||            |            |              |            |
 |           CH   ——>      |            CH      ou     |            CHBr
 |           |             |            ||             |            |
CH² — CH = CH             CH² — CHBr — CH             CH² — CH = CH
```

Si, maintenant, la réaction du bromure sur une base primaire en proportion moléculaire donne une amine tertiaire, l'azote doit s'attacher aux 2 atomes de carbone liés précédemment à l'halogène. Du bibromure 1-4, on parvient ainsi à la formule de structure d'un dérivé du tropane qui ne diffère de la tropidine que par la place de la double liaison, savoir :

```
CH — CH  —  CH²
||    |      |
||   Az—CH³ CH²
||    |      |
CH — CH  —  CH²
 Isotropidine
```

Au contraire, les 2 atomes de carbone voisins du bibromure 1-2 formeraient avec l'azote une chaîne triangulaire :

```
CH² — CH² — CH
 |           | \
 |           |  AzCH³
 |           CH /
 |           |
CH² — CH = CH
```

La substance type de ces combinaisons est vraisemblablement la vinylamine de *Gabriel*, d'après *C.C Howard* et *Marckwald* ; mais dans cette base, la chaîne est extrêmement fragile ; elle est rompue, même par les acides minéraux étendus, alors que l'isotropidine est une combinaison stable. — De plus, les réactions des produits d'addition avec les halogènes et les hydracides du Δ^3-méthyltropane, montrent que même dans les circonstances les plus favorables, il ne se produit pas une telle chaîne.

Après cela, il ne peut donc subsister aucun doute sur l'existence du système du tropane dans l'isotropidine et la position du brome en 1-4 dans le bromure de cycloheptadiène.

On obtient de l'isotropidine non seulement à partir du cycloheptadiène synthétique préparé à partir du Δ^2-diméthylaminocycloheptène, mais aussi à partir des carbures formés par méthylation ultime des Δ^3 et Δ^4-méthyltropanes. On fixe sur eux du brome et on traite le bibromure formé par la méthylamine. On peut conclure de là que, dans ces différents cas, il y a production de bibromure 1-4, et par suite aussi de $\Delta^{1\cdot3}$-cycloheptadiène, ce qui ne peut s'expliquer, à partir du Δ^4-méthyltropane que par migration de la double liaison. A partir du Δ^{14} cycloheptadiène :

```
CH² — CH² — CH
 |           ||
 |           CH
 |           |
CH = CH — CH²
```

dont la formation serait à attendre à partir du Δ^4 méthyltropane, en aucune façon, on ne peut obtenir le bibromure 1-4. — Quoiqu'il ne s'agisse pas cependant, dans la formation de l'isotropidine, d'une réaction quantitative, cette réaction prouve, mais assez faiblement, que le carbure d'hydrogène à doubles liaisons voisines se produit exclusivement. La transformation en base cyclique apporte toutefois un appui désirable à la preuve basée sur le bromhydrate pour la constitution du cycloheptadiène issu de différentes origines (Introduction de la communication I).

La découverte de l'isotropidine fut de grande importance pour les recherches synthétiques dans le groupe de la tropine. Car, l'isotropidine étant le seul isomère bicyclique de la tropidine sur l'apparition duquel on pouvait compter. La connaissance détaillée des sels d'isotropidine méthylammonium donne la possibilité d'éclaircir la Constitution des sels d'ammonium synthétiques ayant la composition brute des dérivés de la tropidine.

Comme il a été montré, dans le dernier chapitre, il est permis d'établir sur ces données que l'α-méthyltropidine fournit un mélange d'isotropidine et de tropidine, alors que le Δ^4-méthyltropane fournit la tropidine pure.

9. *Action de la méthylamine sur le bibromure de cycloheptadiène.*

Iodométhylate d'isotropidine

```
CH — CH ——— CH²
||    |  CH³  |
||   Az<—CH³ CH²
||    |  I    |
CH — CH ——— CH²
```

Comme je n'ai pu obtenir l'isotropidine qu'en petite quantité, cette base n'a pas encore été étudiée en détail ; mais ses sels ammonium, importants pour la comparaison avec les dérivés du tropane, ont été caractérisés en détail. On se servit tout d'abord pour préparer l'isotropidine de l'action d'une solution concentrée de méthylamine dans l'alcool méthylique sur le bibromure de cycloheptadiène ; déjà à froid l'action est très violente et il se forme une quantité notable d'un produit accessoire exempt d'azote et contenant de l'oxygène. On reconnut plus tard qu'il est avantageux de faire agir la méthylamine en solution dans le benzène sec sur le bromure. A 7 grammes de bibromure, on ajoute, en refroidissant fortement, 20 grammes d'une solution qui contient 3,5 gr. c'est-à-dire 4 molécules d'amine ; la réaction s'effectue lentement et le jour suivant, il s'est séparé une masse cristalline de bromhydrate. On agite avec de l'acide chlorhydrique étendu, sépare la solution acide de la couche de benzène et extrait la base en rendant alcalin et extrayant à l'éther.

Le produit de la réaction est formé par un mélange de bases possédant un reste aminé secondaire ou tertiaire. D'où on peut isoler l'isotropidine d'après différentes méthodes sans avoir à considérer le produit accessoire. Je traitai le mélange par exemple par le sulfure de carbone qui sépara par une réaction violente une masse jaune brun, visqueuse, dont une faible partie seulement était cristallisée ; la base non transformée fut lessivée à l'éther anhydre ; la solution éthérée, filtrée et évaporée, et le résidu repris une deuxième fois à l'éther. Enfin la base fut entraînée par la vapeur d'eau et finalement distillée ; la plus grande partie passa à 160° et ne laissa qu'un léger résidu sirupeux.

La base distillée que l'on reconnut comme exempte d'imine et non saturée fixa facilement l'iodure de méthyle et donna ainsi plus de 2 grammes d'iodure d'ammonium. Celui-ci est très facilement soluble dans l'eau, difficilement dans l'alcool froid, facilement dans l'alcool bouillant (un peu plus facilement quand il est en poudre qu'à l'état cristallisé) (dans un peu plus de 8 parties d'alcool).

L'iodométhylate cristallise en tables incolores quadrilatères, souvent sous des formes analogues au chlorure de sodium. Il fond en se décomposant à 293°

0,2529 gr. donnent . . . . 0,2233 gr. AgI

	Calculé pour $C^9H^{16}AzI$	Trouvé
I	47,86	47,71

Sels du chlorométhylate d'isotropidine

Aurate $C^8H^{13}AzCH^3ClAuCl^3$. — Il forme un précipité floconneux, jaune d'œuf qui est difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et l'alcool à la température d'ébullition, très difficilement dans ces solvants froids. Il cristallise de sa solution aqueuse chaude, surtout en petites tablettes brillantes qui présentent au microscope un contour net hexagonal, plus rarement en prismes ; au contraire, par des cristallisations répétées dans l'alcool il se forme exclusivement de longues aiguilles brillantes jaune d'or et des prismes très minces.

Point de fusion et de décomposition : 255°-257°.

0,1741 gr. donnent . . . . 0,0720 gr. Au

	Calculé pour $C^9H^{16}AzCl^4Au$	Trouvé
Au.	41,32	41,36

Platinate $(C^8H^{13}AzCH^3Cl)^2PtCl^4$. — Se sépare de sa solution concentrée sous forme d'un précipité cristallin très fin, jaune rougeâtre ; les dernières portions seulement qui se déposent plus lentement sont bien cristallisées. Par cristallisation dans l'eau où il est très facilement soluble à chaud, très difficilement à froid, on obtient de longs prismes posés sur le côté avec des séries parallèles de petits cristaux prismatiques ; de ses solutions étendues, il se sépare en cristaux à nombreuses faces, en forme de tables. Ce sel fond à 234-235° en se décomposant

I. 0,2513 gr. donnent. . . . . 0,2892 gr. CO^2 et 0,1045 gr. H^2O
II. 0,1428 » » . . . . 0,407 » Pt

	Calculé pour $C^{18}H^{32}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé I	Trouvé II
Pt.	28,48	—	28,50
C	31,58	31,39	—
H	4,73	4,66	—

Si l'on ne tient pas compte de ce que le platinate du chlorométhylate de tropidine présente souvent des formes jumelles, le dérivé isotropique lui semble très analogue. Une distinction certaine se déduit cependant de l'étude cristallographique que le professeur Groth a fait faire par M. H. Steinmetz. Je leur exprime ici tous mes remerciements.

Cette étude a montré que le platinate du chlorure d'isotropidine méthylammonium est nettement différent du sel de tropidine qui cristallise dans le système rhombique. Il cristallise dans le système clinorhombique, sous des formes voisines du système rhombique ayant une grande analogie, dans les angles et les positions des axes, avec le dérivé de la tropidine.

IV. — Sur les amines-alcools monocycliques du groupe de la tropine et sur une deuxième synthèse de la tropidine

Partie théorique

Alors qu'il y a de grandes difficultés à fixer une molécule d'eau sur la double liaison de la tropidine, il est facile de transformer en alkamines les bases tropiques monocyliques à une ou deux liaisons doubles. Pour compléter la synthèse de la tropine, il reste à effectuer la transformation de la tropidine en tropine et à parcourir en sens inverse les dernières phases de la synthèse, c'est-à-dire, fixer de l'eau sur l'α-méthyltropidine synthétique (diméthylaminocycloheptadiène), puis rompre le pont jeté sur la chaîne à 7 atomes de carbone, à l'aide de la méthode déjà employée. Ces recherches ont abouti. Il me fut permis de préparer synthétiquement plusieurs combinaisons ammonium bicycliques qui ont un rapport étroit avec la tropine, les sels méthylammonium de la bromotropine et de la bromo-ψ-tropine. Mais la réaction très remarquable des agents de réduction sur ces composés, empêcha la transformation cherchée en tropine.

Quoique ce travail n'ait pas conduit au but, et quoique les alkamines avec une chaîne à 7 atomes de carbone soient des corps insuffisamment caractérisés, je saisis l'occasion de communiquer ces résultats. Ces recherches fournirent de nouvelles méthodes pour l'obtention des amines-alcools, méthodes qui sont très généralement applicables et qui présentent un grand intérêt, vu l'importance considérable des amines-alcools dans l'étude des alcaloïdes. De plus, la méthode également générale de synthèse du système du tropane par addition de brome aux bases non saturées, puis alkylation intramoléculaire, a eu ici une application nouvelle. Enfin, une deuxième synthèse de la tropidine qui a, comme la première, pour point de départ l'α-méthyltropidine et qui conduit à un produit plus sûrement homogène, mérite d'être mentionnée.

Dans la décomposition de la tropine et de la ψ tropine par méthylation, d'après la méthode d'Hoffmann, il se forme deux alkamines géométriquement isomères qui, dans une communication précédente, ont été désignées sous les noms de des-méthyltropine et des-ψ-méthyltropine ; elles présentent entre elles de grandes analogies, mais se différencient cependant par leurs points de fusion, leurs solubilités et les formes cristallographiques de leurs dérivés. Les produits de transformation cristallisés les bromures notamment, sont homogènes, ce qui n'était pas établi avec la même certitude pour les alkamines sirupeuses. D'après leur mode de formation, on doit attribuer à la des-méthyltropine et à la des-ψ-méthyltropine les deux formules de constitution suivantes :

```
            I                                  II
        Az(CH³)²                            Az(CH³)²
           |                                   |
CH² — CH — CH²                      CH² — CH — CH²
 |               |                   |               |
 |             CHOH                  |             CHOH
 |               |                   |               |
CH² — CH = CH                       CH = CH — CH²
```

parmi lesquelles, comme on le montrera, la première seulement (Δ^4) rend compte des réactions des produits d'addition bromés.

La formation synthétique de l'une des bases est en accord avec cette hypothèse.

Si l'on fait agir sur le produit d'addition chlorhydrique de l'α-méthyltropidine, le bicarbonate de sodium en solution aqueuse, à la température ordinaire, l'atome de chlore est remplacé par l'oxhydrile et il se forme la des ψ-méthyltropine identique par tous ses dérivés caractéristiques avec l'alkamine obtenue à partir de la ψ-tropine. Cette transformation a lieu pour la partie de la base chlorhydrique (c'est la plus considérable), qui est incapable de s'isomériser en chlorométhylate de tropidine ; inversement, il résulte de cette formation considérable de méthyltropidine, que l'on ne peut parvenir facilement, comme on l'avait supposé tout d'abord, de la méthyltropidine chlorhydrique au chlorométhylate de tropidine. Cette méthyltropidine chlorhydrique a son chlore attaché au C^3 et ne peut pas de suite subir l'alkylation intramoléculaire.

Les formules suivantes représentent la transformation de la méthyltropidine en oxybase.

```
     Az(CH³)²                          Az(CH³)²                              Az(CH³)²
        |                                 |                                     |
CH² — CH — CH                    CH² — CH — CH²                        CH² — CH — CH²
 |          ||   par l'acide      |           |   par le carbonate      |           |
 |          CH   chlorhydrique    |         CHCl     de soude           |         CHOH
 |          |    ———————>         |           |      ———————>           |           |
CH² — CH = CH                    CH² — CH = CH                         CH² — CH = CH
```

Les deux méthyltropines donnent par fixation de brome des dibromures qui, mis en liberté de leurs

sels, se transforment facilement, même à la température ordinaire, par suite de l'alkylation intramoléculaire en bromures d'ammonium quaternaires bien cristallisés, suivant le schéma.

$$\begin{array}{ccc} & Az(CH^3)^2 & \\ & | & \\ CH^2 - & CH & - CH^2 \\ | & & | \\ | & & CHOH \\ | & & | \\ CH^2 - & CHBr & - CHBr \end{array} \longrightarrow \begin{array}{cccc} CH^2 - & CH & & —— CH^2 \\ | & | & ,CH^3 & | \\ | & Az\langle & -CH^3 & CHOH \\ | & | & \backslash Br & | \\ CH^2 - & CH & & —— CHBr \end{array}$$

Une propriété caractéristique des dérivés alcoylhalogénés ainsi obtenus, est d'être scindés par la potasse, comme l'iodométhylate de tropinone en dihydrobenzaldéhyde et diméthylamine.

Les combinaisons benzoylées des méthyltropines s'unissent également au brome, mais les bromures ne se transforment pas par alkylation intramoléculaire en dérivés tropiques quaternaires.

Les agents de réduction agissent sur le bromure de bromotropineméthylammonium et le composé ψ de deux façons différentes, comme sur les produits d'addition halogénés de la des-diméthylpipéridine, et, les sels de bromotropaneméthylammonium décrits dans le troisième chapitre.

Quand on emploie l'amalgame de sodium en liqueur faiblement acide, ou la poudre de zinc et l'ammoniaque, ou d'autres agents de réduction, les 2 atomes de brome liés au carbone et à l'azote partent ensemble sans être remplacés, pendant que par ouverture de la chaîne les alkamines monocycliques non saturées sont régénérées. Au contraire, la poudre de zinc et l'acide iodhydrique concentré réduisent les sels ammonium bromés en donnant la chaîne du tropane ; dans ce cas, je ne pus pas obtenir d'iodométhylate de tropine, mais le brome et l'oxhydrile partant ensemble, il se forme l'iodométhylate de tropidine.

$$\begin{array}{cccc} CH^2 - & CH & & —— CHBr \\ | & | & ,CH^3 & | \\ | & Az\langle & -CH^3 & CHOH \\ | & | & \backslash I & | \\ CH^2 - & CH & & —— CH^2 \end{array} + H^2 = \begin{array}{cccc} CH^2 - & CH & & —— CH \\ | & | & ,CH^3 & | \\ | & Az\langle & -CH^3 & CH \\ | & | & \backslash I & | \\ CH^2 - & CH & & —— CH^2 \end{array} + HBr + H^2O$$

Ce passage à la combinaison non saturée s'accorde avec les observations intéressantes que Mokiewsky et Jocitsch ont publié sur le réduction des alcools α-halogénés. Il s'ensuit que dans les deux bromures d'ammonium, l'oxhydrile et l'atome de brome sont liés à deux atomes de carbone voisins, et que de plus, le brome n'est pas lié en C^6, comme les deux formules de la méthyltropine considérées plus haut l'exigeraient.

$$\begin{array}{ccc} & Az(CH^3)^2 & \\ & | & \\ CH^2 - & CH & - CH^2 \\ | & & | \\ | & & CHOH \\ | & & | \\ CH = & CH & - CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{cccc} CH^2 - & CH & & —— CH^2 \\ | & | & ,CH^3 & | \\ | & Az\langle & -CH^3 & CHOH \\ | & | & \backslash Br & | \\ CHBr - & CH & & —— CH^2 \end{array}$$

La formation d'iodométhylate de tropidine qui fut ensuite transformé en tropidine, constitue une synthèse complète de cette base, car pour former le sel ammonium bromé, l'alkamine de l'α-méthyltropidine servit de matière première.

Pour éviter la possibilité de l'ouverture de la chaîne du tropane par réduction du dérivé bromotropique, je cherchai à obtenir synthétiquement le bromhydrate d'une combinaison basique tertiaire, au lieu du sel quaternaire.

Le méthylaminocycloheptadiène fournit en passant par la base chlorhydrique, le méthylaminocycloheptènol, correspondant à la ψ méthyltropine, sous la forme d'un mélange d'une alkamine cristallisée et d'une alkamine sirupeuse. Mais le bromure de cette oxybase secondaire ne put être transformé en bromhydrate d'un dérivé du tropane ; il fournit au contraire le bromhydrate d'une alkamine bromée non saturée, dont le groupe basique est également secondaire.

$$\begin{array}{ccc} & Az(CH^3)^2 & \\ & | & \\ CH^2 - & CH & - CH^2 \\ | & & | \\ | & & CHOH \\ | & & | \\ CH^2 - & CHBr & - CHBr \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & Az(CH^3)^2HBr & \\ & | & \\ CH^2 - & CH & - CH^2 \\ | & & | \\ | & & CHOH \\ | & & | \\ CH^2 - & CBr = & CH \end{array} \text{ ou } \begin{array}{ccc} & Az(CH^3)^2HBr & \\ & | & \\ CH^2 - & CH & - CH^2 \\ | & & | \\ | & & CHOH \\ | & & | \\ CH^2 = & CH & - CHBr \end{array}$$

La tendance à la formation du système bicyclique est donc moindre ici que dans le cas de la base tertiaire qui se transforme en un sel quaternaire.

A côté du procédé au bicarbonate de soude, on peut donner une deuxième méthode de préparation des alkamines ; plusieurs bases chlorhydriques se transforment plus facilement en aminoalcools par l'action des acides minéraux étendus au bain-marie que par l'action des alcalis, par exemple le produit d'addition chlorhydrique du Δ^4-méthyltropane fournit ainsi le diméthylaminocycloheptanol ; une autre base halogénée substituée, le 3-bromotropane nécessite au contraire, comme il sera indiqué plus loin, l'action des acides minéraux à plus haute température (au-dessus de 200°). W. Markwald et O. Frobenius sont parvenus en même temps que moi à cette méthode, dans leur beau travail sur les combinaisons éthylèniminées, à propos de la transformation de la chloréthylpipéridine en Az-β-oxyéthylpipéridine au moyen de l'acide sulfurique étendu à 160°.

Partie expérimentale

1-*diméthylaminocycloheptanol*-4

```
                 Az(CH³)²
                   |
      CH² —  CH  — CH²
      |              |
      |             CH²
      |              |
      CH² — CH² — CHOH
```

Dans le produit d'addition chlorhydrique du Δ^4-méthyltropane, on peut remplacer l'atome d'halogène par un oxhydrile, en chauffant au bain-marie avec des acides minéraux dilués. L'amine-alcool ainsi obtenue qu'on ne put faire cristalliser, est formée vraisemblablement par un mélange des deux formes isomères cis et cis-trans.

On dissout le méthyltropane dans cinq fois son poids d'acide chlorhydrique concentré et on sature en refroidissant par le gaz chlorhydrique ; après un abandon de six jours, on obtient le produit d'addition chlorhydrique de la base. On étend alors d'eau (18 à 20 parties pour une de base) et on chauffe pendant 24 heures au bain-marie bouillant. Le produit de la réaction contient encore un peu de base non saturée et un peu de son produit d'addition ; pour le purifier, on ne peut songer à oxyder par le permanganate, car l'alkamine est facilement transformée dans ces conditions en amine-cétone. On met en liberté le mélange des bases par un grand excès d'alcali et on distille dans la vapeur d'eau ; il passe d'abord une base, difficilement soluble ; on change le récipient dès que le distillat paraît limpide. De la première partie du distillat, on sépare les parties difficilement solubles par trois extractions à l'éther ; une très petite quantité seulement de l'amine-alcool passe dans ce solvant ; puis on neutralise la portion aqueuse et le reste du distillat à l'acide chlorhydrique ; on évapore fortement ; on sépare l'amine-alcool avec de la potasse en cylindres ; on extrait à l'éther et on sèche l'extrait éthéré sur de la potasse fondue.

L'amine-alcool est déjà pure après une distillation ; le rendement s'élève à 75 % du rendement théorique. Elle passe sans décomposition entre 243 et 245° (thermomètre dans la vapeur jusqu'à 75°), sous forme d'une huile incolore, épaisse, d'odeur faible ; le point d'ébullition corrigé est 251°.

0,2209 gr. donnent. . . . . 0,5584 gr. CO^2 et 0,2426 gr. H^2O

	Calculé pour $C^9H^{19}OAz$	Trouvé
C.	68,69	68,94
H.	12,20	12,31

Ce diméthylaminocycloheptanol est miscible à l'eau (même à chaud), à l'éther et à l'alcool ; il ne présente aucune tendance à la cristallisation, ni par refroidissement intense, ni par abandon d'une année. La manière dont il se comporte vis-à-vis du permanganate en solution sulfurique, le rend analogue à la tropine ; il est momentanément stable et n'est attaqué que peu à peu.

1-*diméthylamino* Δ^4-*cyclohepténol* 3 (*des-méthyltropine*)

```
                 Az(CH³)²
                   |
      CH² —  CH  — CH²
      |              |
      |            CHOH
      |              |
      CH² — CH  =  CH
```

Il y a peu à ajouter aux résultats de A. Ladenburg (1) et G. Merling (2). L'hydrate d'oxyde de tropineméthylammonium se décompose après départ d'eau à haute température. Du distillat on sépare la base par la potasse et on l'extrait à l'éther. (J'ai trouvé qu'elle était assez soluble dans ce solvant, alors que Ladenburg dit qu'elle y est très peu soluble.) Elle contient un peu de tropine ; on l'en sépare par distillation fractionnée.

(1) *Annales de Liebig*, t. 217, p. 135.
(2) *Annales de Liebig*, t. 216, p. 332.

La méthyltropine bout à 247-248° (corrigé) en se décomposant légèrement; au contraire, sous pression réduite, elle distille sans altération (à 130-131° sous 12 millimètres, 12,5 mil.), (mercure dans la vapeur, bain d'huile à 150°); c'est une huile incolore, peu mobile.

Le chlorhydrate a été obtenu en employant la quantité calculée d'acide chlorhydrique et évaporant dans un dessicateur. C'est un sirop qui cristallise lentement; il est extraordinairement soluble dans l'eau; si l'on emploie un excès d'acide chlorhydrique, le groupe oxydrile est peu à peu remplacé par du chlore. Lorsqu'on traite la solution de méthyltropine dans l'acide chlorhydrique, par le chlorure de platine et que l'on évapore sur l'acide sulfurique, il reste un sirop qui se transforme en aggrégats de prismes durs rouge-orangé; ils sont difficilement solubles dans l'eau et fondent à 161° en se décomposant. L'analyse montre qu'ils constituent le chloroplatinate d'un diméthylaminochlorocycloheptène.

I. 0,2555 gr. donnent . . . . 0,0665 gr. Pt
II. 0,0771 » » . . . . 0,1157 » AgCl

	Calculé pour $(C^9H^{16}AzCl)^2H^2Cl^6Pt$	Trouvé I	Trouvé II
Pt	25,74	26,03	—
Cl	31,47	—	31,70

Un sel caractéristique de la méthyltropine est son chloraurate difficilement soluble. C'est un précipité laiteux qui cristallise rapidement et qu'on obtient en prismes à nombreuses faces fondant à 96° quand on le fait cristalliser avec précaution dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud.

0,2140 gr. donnent . . . . 0,0853 gr. Au

	Calculé pour $C^9H^{18}OAzCl^4Au$	Trouvé
Au.	39,82	39,86

Chlorhydrate de benzoylméthyltropéine $(C^9H^{18}OAz)COC^6H^5HCl$. — La méthyltropine chauffée au bain-marie avec de l'anhydride benzoïque en solution benzènique est facilement benzoylée. Le chlorhydrate de la combinaison huileuse obtenue est très facilement soluble dans l'eau et l'alcool; sa solution alcoolique traitée par l'éther anhydre l'abandonne bien cristallisé en faisceaux d'aiguilles et de prismes fins et soyeux et qui fondent à 171-172°.

I. 0,2503 gr. donnent . . . . 0,1195 gr. AgCl
II. 0,2911 » » . . . . 13 c. c. Az à 12° et sous 712 millim.

	Calculé pour $C^{16}H^{21}O^2AzClAu$	Trouvé I	Trouvé II
Cl	11,99	11,80	—
Az	4,75	—	4,96

Le dérivé benzoylé servit à distinguer la méthyltropine de l'alkamine isomère cis-trans et fut employé aussi dans l'essai synthétique suivant. La méthyltropine donne par action du brome, un bromométhylate de bromotropine qui, par réduction, perd à la fois l'halogène et l'oxhydrile. Cela devrait être évité en soumettant à la bromuration et à la réduction consécutives, la benzoylméthyltropine, dans laquelle le groupement oxhydrile est bloqué; on s'aperçut que cette combinaison fixe facilement le brome, mais que le bibromure obtenu ne s'isomérise pas pour donner un dérivé de la tropine.

Bromhydrate de bibromure de méthyltropine $C^9H^{17}OAzBr^2HBr$. — La formation d'une combinaison difficilement soluble par addition de brome en solution bromhydrique, distingue d'une manière très caractéristique la méthyltropine de l'alkamine isomère. Si l'on suit le mode opératoire indiqué plus bas pour l'obtention du bromométhylate de bromotropine, c'est-à-dire si l'on ajoute du brome en solution chloroformique à la solution du bromhydrate de méthyltropine, une partie du produit d'addition se sépare cristallisé et remplit la couche chloroformique. Cette combinaison se forme aussi, mais naturellement avec moins de facilité, par action du brome sur la méthyltropine libre en solution chloroformique.

Le bromhydrate est facilement soluble dans l'eau à chaud (dans 3 1/2 p.), assez difficilement à froid; assez soluble dans l'alcool bouillant, très peu dans l'alcool froid. Il cristallise de sa solution alcoolique en aiguilles incolores, de sa solution aqueuse en belles tables à contour rhombique à six angles. Elles sont anhydres, stables à l'air et fondent à 178° en se décomposant un peu avant.

I. 0,2378 gr. donnent . . . . 0,3365 gr. AgBr
II. 0.1938 » » . . . . 0,2747 » »

	Calculé pour $C^9H^{18}OAzBr^3$	Trouvé I	Trouvé II
Br	60,56	60,22	60,32

Ce bromhydrate a une réaction neutre; il est stable vis-à-vis de l'eau bouillante et ne présente pas la réaction de la dihydrobenzaldéhyde. On précipite de sa solution aqueuse par addition de carbonate de soude, le bibromure de la méthyltropine sous forme d'une huile soluble dans l'éther, cristallisable qui, en solution éthérée, subit rapidement la transformation en bromométhylate insoluble. On l'obtient de cette manière sous sa forme la plus pure.

Bromure de 2-bromotropineméthylammonium

$$\begin{array}{lcl} CH^2 - CH & \text{———} & CHBr \\ | \quad\quad | & CH^3 & | \\ | \quad Az & \!\!\!\!-CH^3 & CHOH \\ | \quad\quad | & Br & | \\ CH^2 - CH & \text{———} & CH^2 \end{array}$$

Pour préparer cette combinaison, il n'est pas nécessaire d'isoler, sous la forme de son bromhydrate, le bibromure que l'on obtient tout d'abord.

L'action du brome sur la méthyltropine fut étudiée dans les conditions expérimentales les plus variées ; elle réussit le mieux quand on ajoute lentement le brome en solution chloroformique à la solution de la base non saturée dans l'acide bromhydrique aqueux, et qu'on maintient la température entre 0° et 5° pendant la durée de la réaction. Cette méthode doit être préférée à celle qui a été donnée dans la communication III.

On neutralise la solution de 10 grammes de méthyltropine dans 40 grammes d'eau avec 11,7 gr. d'acide bromhydrique à 45 %, et on laisse couler en refroidissant et agitant à la turbine la solution de 10,3 gr. de brome dans 103 grammes de chloroforme. La plus grande partie du brome est aussitôt décolorée ; à la fin, il subsiste une coloration jaune, que l'on fait disparaître avec un peu de bisulfite. Sans tenir compte du bromhydrate qui s'est séparé on rend le liquide alcalin au carbonate de soude, en agitant violemment et continuellement et en refroidissant avec soin, puis on sépare la couche chloroformique, qui a dissous la plus grande partie du bromure mis en liberté. Le liquide alcalin est agité rapidement deux fois encore avec du chloroforme. Des solutions chloroformiques réunies, le produit de transformation du bromure qui est insoluble dans ce solvant, se sépare lentement à froid, rapidement et complètement par évaporation au bain-marie, à l'état de cristaux incolores. Les propriétés sont assez identiques à celles du bromure d'ammonium obtenu à partir du bromhydrate de méthyltropine pur, isolé au préalable ; cependant sa fusion est moins instantanée.

Le rendement est d'environ 9,3 gr, c'est-à-dire 45,8 % du rendement théorique. Les eaux-mères chloroformiques contiennent des produits accessoires sirupeux ; étendues avec de l'éther elles ne donnent plus, même par un abandon prolongé, qu'une quantité infiniment petite de substance cristallisée.

Ce bromure d'ammonium quaternaire se dissout très facilement dans l'eau. Cette solution est neutre ; si elle est concentrée, une lessive froide et concentrée de carbonate de soude l'en reprécipite inaltéré ; il est stable vis-à-vis de l'eau, même après une ébullition prolongée ; chauffé avec des alcalis ou mieux avec les carbonates alcalins, il fournit, comme l'iodométhylate de tropine, la réaction de la dihydrobenzaldéhyde.

Le sel récemment préparé est très facilement soluble dans l'alcool ; recristallisé il y est assez difficilement soluble à froid, facilement à chaud. On peut le faire cristalliser dans ce solvant ; il fournit alors des feuillets et des aiguilles incolores, et brillantes qui se décomposent quand on les chauffe avec dégagement d'acide bromhydrique et fondent alors à 233° environ. (Le point de décomposition dépend de la manière dont la chauffe est conduite.)

0,1846 gr. donnent. . . . . 0,2191 gr. AgBr

	Calculé pour $C^9H^{17}OAzBr^2$	Trouvé
Br	50,75	50,51

Des essais tentés en vue de transformer le sel en iodométhylate de tropinones en le chauffant avec de la quinoléine ou une solution d'acétate de sodium n'ont donné aucun résultat.

Iodométhylate de 2-bromotropine $(C^8H^{14}OAz)CH^3I$. — Pour isoler les combinaisons méthylammonium de la bromotropine de leurs solutions aqueuses, l'iodure est tout à fait approprié ; il est très facilement soluble dans l'eau chaude, assez facilement dans l'eau froide, quoique beaucoup plus difficilement que le bromure. Cet iodométhylate forme des agrégats de prismes incolores et d'aiguilles ; il fond brusquement à 233-234° en se décomposant ; cette décomposition commence d'ailleurs longtemps avant.

0,1410 gr. donnent. . . . . 0,1637 gr. AgBr + AgI

	Calculé pour $C^9H^{17}OH^2BrI$	Trouvé
Br + I.	57,13	56,81

Réduction du bromure de bromotropineméthylammonium.

Vis-à-vis de la plupart des agents de réduction, le sel d'ammonium bromé se comporte comme le bromure de la diméthylpipéridine et les alcoylhalogènes du bromotropane ; les atomes de brome liés à l'azote et au carbone, sont enlevés et il y a ouverture simultanée de la chaîne du tropane. On régénère de cette façon la méthyltropine non saturée en traitant par l'amalgame de sodium en solution faiblement chlorhydrique.

Comme dans les cas précédents, il est cependant possible en réduisant par la poudre de zinc et l'acide iodhydrique, sous des conditions qui seront indiquées en détail plus loin, à propos des isomères synthétiques, de parvenir au sel ammonium exempt d'halogène ; mais, dans ces conditions, l'oxhydrile est enlevé en même temps que le brome et le produit de réduction est formé par suite d'iodométhylate de tropidine. Celui-ci fut purifié pour l'analyse, par cristallisation dans l'alcool et identifié, comme on l'a décrit auparavant, par transformation en chlorure, et étude comparative du chloroaurate et du chloroplatinate

0,2071 gr. donnent. . . . . 0,1829 gr. AgI

	Calculé pour $C^9H^{16}AzI$	Trouvé
I	47,86	47,72

Des ψ-méthyltropine (1-*diméthylamino*-Δ^4-*cycloheptinol*-3)

```
              Az(CH³)²
                 |
      CH² — CH — CH²
      |              |
      |            CHOH
      |              |
      CH² — CH = CH
```

La décomposition par la chaleur de l'hydrate d'oxyde de ψ-tropineméthylammonium a lieu comme pour les dérivés analogues de la tropine : pour obtenir complètement pure, l'alkamine non saturée qui se forme, il est nécessaire de fractionner plusieurs fois avec soin le produit de la distillation. Une partie de l'hydrate d'oxyde quaternaire se décompose, en particulier, suivant l'équation

$$C^7H^{13}OAz(CH^3)^2OH = C^8H^{15}Az + CH^3OH,$$

en régénérant la ψ-tropine. Quoique les points d'ébullition des alkamines monocycliques et bicycliques soient très voisins, les têtes de distillation contiennent la ψ-tropine ; en les benzoylant, j'obtins aussitôt le chlorhydrate très caractéristique de la tropacocaïne (benzoyl-ψ-tropéine) tout à fait pur, sous forme de tablettes en forme de rhombes qui se décomposent à 268°

0,1729 gr. donnent . . . . 0,0871 gr. AgCl

	Calculé pour $C^{15}H^{19}O^2AzHCl$	Trouvé
Cl.	12,58	12,46

L'alkamine se montra identique au produit de l'alkylation de la ψ-tropine que j'obtins par synthèse totale à partir de l'α-méthyltropidine par fixation d'acide chlorhydrique et remplacement de l'halogène par un oxhydrile. Ces oxybases ne présentent aucune différence dans leur point d'ébullition comme dans leurs autres propriétés ; mais comme il ne s'agit pas ici de substances bien caractérisées, l'identité ressort surtout de la comparaison des dérivés benzoylés, des bromures d'ammonium bromés et des iodures obtenus par addition d'halogène ; il ne fut pas nécessaire d'établir que les alkamines sirupeuses étaient-elles même tout à fait homogènes ; les dérivés cristallisés présentent toute garantie de cette homogénéité. Les combinaisons considérées dans la suite ont été préparées aussi bien à partir de la base obtenue par méthylation (préparation I) qu'à partir de l'alkamine synthétique (préparation II). Cette question d'identité est, du reste, sans aucune importance pour la synthèse de la tropidine qui sera décrite, car en fait, ce fut l'oxybase obtenue à partir de l'α-méthyltropidine qui servit à la transformation en tropidine.

La base chlorhydrique de la méthyltropidine est le plus commodément transformée en ψ-méthyltropine, par action du bicarbonate de soude à la température ordinaire.

On dissout 50 grammes d'α-méthyltropidine dans 200 grammes d'acide chlorhydrique concentré, on sature le liquide, en refroidissant fortement, par le gaz chlorhydrique sec ; de telle façon que le poids augmente d'environ 50 grammes, puis on abandonne cinq jours en flacons bouchés. On rend alors le liquide alcalin, en l'étendant de 400 grammes d'eau et ajoutant prudemment du carbonate de sodium sec (120 grammes solide, puis la solution de 80 grammes dans 600 d'eau) ; enfin on ajoute 120 grammes de bicarbonate (c'est-à-dire environ 4 molécules) dissous dans 1 200 grammes d'eau ; par agitation la base chlorhydrique qui s'était séparée tout d'abord se redissout. Après que le liquide eut été abandonné à la température de la salle pendant quatorze jours, je lui ajoutai 1 kilogramme de lessive de soude à 50 °/₀ pour mettre les bases en liberté et je séparai ces dernières par dix agitations avec des quantités considérables d'éther ; après distillation, il reste 50 grammes d'un mélange constitué par l'alkamine, des quantités notables d'α-méthyltropidine et de la base chlorhydrique et enfin, une petite quantité de β-méthyltropidine et des produits accessoires à point d'ébullition plus élevé.

S'il ne s'agit que d'obtenir l'oxybase, on verse le produit brut dans un ballon avec de l'eau et on dirige un courant de vapeur d'eau aussi longtemps qu'il passe encore une quantité importante de base difficilement soluble ; le liquide aqueux restant encore troublé par des produits accessoires difficilement solubles est alors extrait une fois à l'éther. On sépare alors l'alkamine de sa solution aqueuse en saturant à la potasse ; on agite avec de l'éther et on sèche la solution éthérée avec de la potasse fondue. Par évaporation, l'éther abandonne 32 grammes d'oxybase qui, par distillation fractionnée, est réduite à 25 grammes. Le rendement en substance pur est donc 44 °/₀ du rendement théorique.

L'alkamine fut préparée plusieurs fois aussi à partir du produit d'addition chlorhydrique de l'α-méthyltropidine ; en isolant celui-ci, le chauffant au bain-marie et le séparant des petites quantités de chlorométhylate de tropidine formées simultanément. Que, de cette façon, on évite ou non la formation de la base chlorhydrique obtenue par addition d'acide chlorhydrique en Δ^4, cela est sans influence sur les propriétés de l'oxybase formée et de ses dérivés.

Il semble, dès lors, que seul le produit d'addition ci-contre serve à la formation de l'alkamine.

```
              Az(CH³)²
                 |
      CH² — CH — CH²
      |              |
      |            CHCl
      |              |
      CH² — CH = CH
```

La ψ-méthyltropine distille presque complètement à 242-244° presque sans décomposition, complètement inaltérée à 128-129° sous 11 millimètres sous forme d'un sirop incolore qui ne peut être amené à cristallisation, même par un refroidissement énergique.

I.	0,1789 gr. donnent.	0,14552 gr. CO^2 et 0,1768 gr. H^2O		
II.	0,2326 » »	0,5924 » CO^2 et 0,2318 » H^2O		
		Calculé pour $C^9H^{17}OAz$	Trouvé I	Trouvé II
C	. . . .	69,58	69,39	69,46
H	. . . .	11,06	11,08	11,17

Il présente, dans ses propriétés de très grandes analogies avec la méthyltropine ; vis à-vis du chlorure de platine, il se comporte comme cette dernière. Avec le chlorure d'or, il forme un précipité huileux, qui cristallisa dans de petits échantillons, mais jamais en quantité suffisante pour l'analyse ; il commence à se décomposer au bout de quelques heures en abandonnant de l'or.

Chlorhydrate de benzoyl-ψ-méthyltropéine.

$C^9H^{16}AzO.COC^6H^5HCl$. — En chauffant pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant avec une solution benzénique d'anhydride benzoïque, il se forme la combinaison benzoylée huileuse dont le chlorhydrate cristallisé fut purifié en précipitant par l'éther sa solution alcoolique et recristallisant dans l'alcool. Il est très facilement soluble dans l'eau et l'alcool bouillant, d'une façon notablement plus difficile dans l'alcool froid, quoique encore assez facilement ; il cristallise en tablettes le plus souvent quadrangulaires dures, mal terminées et en prismes courts fondant à 166-167°.

I.	0,2202 gr. donnent.	0,1068 gr. AgCl		
II.	0,2634 » »	11,8 c. c. Az à 14°,5 et sous 724 mm.		
		Calculé pour $C^{16}H^{21}O^2AzHCl$	Trouvé I	Trouvé II
Cl	. . . .	11,99	11,95	—
Az	. . . .	4,75	—	5,01

Bromure de 2-bromo-ψ-tropineméthylammonium

```
CH² — CH ——— CHBr
|      |  ⁄CH³   |
|     Az ⟵ CH³  CHOH
|      |  \Br    |
CH² — CH ——— CH²
```

Si on traite la ψ-alkamine en solution bromhydrique par le brome sn solution chloroformique ou acétique, celui-ci est pour la plus grande part aussitôt fixé, sans pourtant que dans ce cas il y ait cristallisation d'un bromhydrate difficilement soluble. En alcalinisant par le carbonate de soude, la couche chloroformique s'empare du bromure huileux à réaction alcaline pour abandonner, après un court échauffement, son produit de transformation sous forme d'une masse cristalline blanc-de-neige avec un rendement de 40 à 50 °/₀ de la théorie.

Le bromure formé est d'une solubilité dans l'alcool notablement plus difficile que le dérivé de la méthyltropine, il est difficilement soluble à chaud, très difficilement à froid. Il en cristallise uniformément en tablettes quadrangulaires bien formées, transparentes qui sont stables à l'air et fondent en se décomposant à 23°7-238°.

I.	0,2338 gr. donnent.	0,2769 gr. AgBr		
II.	0,1948 » »	0,2314 » »		
		Calculé pour $C^9H^{17}OAzBr^2$	Trouvé I	Trouvé II
Br	. . . .	50,75	50,49	50,58

La substance se dissout très facilement dans l'eau et a une réaction neutre ; chauffée avec les alcalis elle se décompose avec formation de diméthylamine et de dihydrobenzaldéhyde.

On essaya de parvenir au sel ammonium quaternaire exempt d'halogène dans le noyau par réduction au moyen de l'acide iodhydrique et de l'iodure de phosphonium en tube scellé à 100° ; le bromométhylate de la base bromée se transforme simplement alors en iodure de bromo-ψ-tropine méthylammonium.

Cet iodure est très facilement soluble dans l'eau chaude, très difficilement dans l'eau froide ; il en cristallise en tables quadrangulaires anhydres, en forme de dés et en prismes courts ; il fond, comme le bromure à 238° en se décomposant.

0,2654 gr. donnent.	0,3084 gr. AgBr + AgI	
	Calculé pour $C^9H^{17}OAzBrI$	Trouvé
Br + I	57,13	56,86

Par contre le bromo et l'iodométhylate sont facilement réduits par la poudre de zinc et l'ammoniaque, ou par l'amalgame de sodium ; les deux atomes de brome partent ensemble et il se forme de nouveau l'oxybase tertiaire non saturée.

Synthèse de la tropidine.

Je transformerai par réduction au moyen de la poudre de zinc et de l'acide iodhydrique, le sel ammonium bromé dérivé de la ψ-méthyltropine synthétique en iodométhylate de tropidine.

20 grammes de bromure sont agités à la turbine avec 168 grammes d'acide iodhydrique de densité 1,7 et maintenus à — 10° pendant 2 heures. Pendant ce temps on ajoute 21 grammes de poudre de zinc (c'est-à-dire 5 fois la quantité théorique) par petites portions. On continue encore l'agitation pendant 2 heures et on laisse la température s'élever jusqu'à 0° ; enfin le liquide resta encore pendant 20 heures à la température de la salle en agitant de temps à autre. L'agent de réduction agit très tranquillement sans dégagement considérable d'hydrogène ; il n'est pas totalement utilisé ; du liquide décoloré cristallise l'iodure double de zinc difficilement soluble — sans se préoccuper de cette séparation, on ajoute 90 grammes de soude caustique dissous dans 180 grammes d'eau, et on essore l'iodure précipité ; la poudre de zinc mélangée exige une opération rapide et attentive. Le sel ammonium fortement impur est cristallisé une fois dans le moins d'eau possible, puis dans l'alcool. Le rendement, qui sûrement peut-être facilement élevé, est supérieur à 47 % de la théorie (8 grammes de composé cristallisé en une préparation).

L'iodométhylate de tropidine ainsi obtenu forme des cubes incolores, analogues à ceux du sel marin et des pyramides *allongées*, chauffé il reste inaltéré jusqu'à 300°. 0,1592 gr. donnent 0,1405 gr. AgI. L'iode calculé pour $C^9H^{16}AzI$ donne 47,86 et l'on a trouvé 47,68.

Comme, lors de la première synthèse, j'ai comparé ce composé avec celui obtenu à partir de la tropidine. Sa pureté et son identité avec ce dernier furent mises en évidence par la transformation en chlorure et l'étude des chloro-aurates et chloroplatinates caractéristiques.

Je soumis à la distillation sèche sous pression réduite ce chlorométhylate. La base ainsi séparée reprise par l'acide chlorhydrique étendu montrait les propriétés connues de la tropidine.

Le chloroplatinate fut préparé pour examiner la pureté présente et le dimorphisme caractéristique ; il forme des prismes rhombiques jaune-orangé qui se transforment en tablettes monocliniques rouge foncé constituant la forme stable.

1-*méthylamino*-Δ^4-*cycloheptènol*-3

```
CH² — CH — CH²
|           |
|          CHOH
|           |
CH² — CH = CH
```

En s'aidant du procédé employé pour la transformation de l'α-méthyltropidine en ψ-méthyltropine, action du bicarbonate de sodium sur la base chlorhydrique, on obtient à partir du méthylaminocycloheptadiène, l'alkamine mentionnée avec un groupe aminé secondaire. L'isolement et la purification se font comme il a été indiqué précédemment. L'alkamine qui se forme avec un rendement de plus de 50 % de la théorie distille à 133° (bain d'huile à 155°) sous 12 millimètres de pression ; c'est une huile incolore, visqueuse, miscible à l'eau et à l'alcool ; facilement soluble dans le chloroforme, difficilement dans l'éther.

Elle cristallise en partie quand on l'abandonne à elle-même en se servant de benzène dans lequel la substance sirupeuse se dissout beaucoup plus facilement que la partie cristallisée ; on peut isoler cette dernière ; elle constitue environ 40 % du rendement total. Pour l'analyse, on se servit et de la portion cristallisée (détermination I) et du produit huileux débarrassé du dissolvant et de l'humidité par distillation (détermination II et III).

Très vraisemblablement, les deux substances sont isomères cis et ci-trans. L'homogénéité de la subssance cristallisée est mise en évidence par la constance du point de fusion après recristallisation ; celle de l'isomère sirupeux ne fait aucun doute.

Dans la ligroïne à point d'ébullition élevé, les deux substances sont facilement solubles à chaud, très difficilement à froid. Cristallisé dans le benzène dans lequel l'isomère solide se dissout assez facilement à chaud, ou bien dans l'éther anhydre dans lequel il est difficilement soluble même à chaud, le méthylaminocycloheptènol forme des prismes durs, incolores qui fondent nettement à 103°-104°.

I.	0,3089 gr. donnent	0,7717 gr. CO^2 et 0,2965 gr. H^2O
II.	0,2164 » »	0,5374 » CO^2 et 0,2095 » H^2O
III.	0,2605 » »	23,75 c. c. d'azote à 10° et sous 708 mm.

	Calculé pour $C^8H^{15}OAz$	Trouvé I	II	III
C.	67,99	68,13	67,73	—
H	10,73	10,67	10,85	—
Az	9,94	—	—	10,12

A l'air, il absorbe l'humidité et l'acide carbonique. Il est complètement instable vis-à-vis du permanganate en solution sulfurique. Avec l'iodure de méthyle, il donne l'iodhydrate d'une oxybase tertiaire, sirop à réaction neutre. Avec le chlorure de platine ou d'or et l'acide picrique, aucune coloration.

On ne peut transformer l'alkamine, par addition de brome en une bromotropine ; elle fixe en solution bromhydrique facilement deux atomes de brome et le bromure mis en liberté, extrait au chloroforme ou à l'éther, s'isomérise facilement comme les dibromures de méthyltropine et de ψ-méthyltropine sans cependant passer à l'état d'un dérivé du tropane bicyclique.

Bien plus, il se forme le bromhydrate sirupeux d'un alkamine bromée non saturée avec un groupe basique secondaire. Celui-ci donne par réduction une alkamine non halogénée, non saturée et de nouveau base secondaire qui fond à 127-129 et est isomère de la matière primitive.

(*A suivre*).

DE L'INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS DANS LES DIPHÉNYLAMINES GÉNÉRATRICES DE COULEURS SULFURÉES DIRECTES.

Par **M. Raymond Vidal**

D'innombrables brevets ont été déposés pour la production de colorants sulfurés directs, basés soit sur des diphénylamines plus ou moins diversement substituées, soit sur les générateurs de ces diphénylamines. En général, ces brevets émettent la prétention de tirer de ces différences de substitution des différences de produits, mises en évidence par une variation de nuance. Mais il faut observer que ces nuances ne varient guère entre elles, que du vert au bleu violacé plus ou moins rabattus, et ne peuvent être considérées que comme vertes bleues ou noires.

Certains faits chimiques, aujourd'hui mieux connus, permettent de mettre les choses au point et de voir, s'il faut attribuer ces modifications à la nature de la matière première, ou aux conditions même de la réaction.

En premier lieu, il est bon de définir la qualité des produits, qui peuvent prendre naissance dans l'action du soufre sur les diphénylamines plus ou moins substituées, ou sur leurs générateurs. Dans cette réaction, on trouve toujours qu'ils sont de trois ordres : 1° des thiodiphénylamines ; 2° des colorants bleus ; 3° des colorants noirs modifiables en vert par des excès de soufre ou de sulfures alcalins.

La prédominance de l'un de ces trois colorants dans le produit final est déterminée par la conduite de la réaction et les proportions du réactif. Ainsi la thiodiphénylamine et le bleu se forment par réaction modérée et de faibles proportions de soufre, le noir par une température plus élevée et des proportions de réactifs plus considérables. Il est à remarquer, que plus on part d'une matière première se rapprochant du produit final, plus la réaction est modérée. Ainsi, avec comme point de départ une diphénylamine ou une thiodiphénylamine toute formée, on obtiendra plus facilement des colorants bleus intermédiaires, que les colorants noirs finaux. Tandis qu'avec un générateur de diphénylamine, il sera plus facile d'obtenir les colorants noirs. Mais il faut toujours constater, quelque soit le point de départ générateur de diphénylamine, diphénylamine ou thiodiphénylamine toute formée, qu'on doit toujours, en insistant plus ou moins sur la réaction, aboutir en passant par le bleu intermédiaire au même résultat le colorant noir.

Dans certaines conditions, le passage du colorant intermédiaire est difficile à saisir au début de la réaction, notamment quand les quantités de réactifs sont trop fortes et la température trop élevée. Ainsi, quand on chauffe du p-nitrophénol ou du p-amidophénol avec de très fortes proportions de sulfures de sodium et de soufre, ou quand on fait réagir à feu nu, en vase clos, le sulfure d'ammonium concentré en grande quantité sur la quinone, on constate, dans les deux cas, après quelques minutes de chauffe, la présence seule du colorant noir, mais par la suite, le colorant intermédiaire et la thiodiphénylamine apparaissent dès qu'une partie de réactif a été utilisée et en tous cas sont toujours décelables dans le produit final. Ce qui s'explique par le fait qu'en présence d'une grande masse de soufre et de sulfure à haute température, la transformation de la thiodiphénylamine et du bleu en noir est plus rapide que la formation de la thiodiphénylamine et du bleu eux-mêmes et par conséquent que ceux-ci sont convertis en noir dès qu'ils prennent naissance. Et ce n'est que quand une certaine proportion de réatif a été consommée, qu'ils peuvent exister à côté du colorant final formé. D'ailleurs, on remarque qu'à température égale ils sont toujours en raison inverse des proportions de soufre et de sulfure de sodium employés.

Comme confirmation de cette observation, il convient de noter que la transformation par le soufre seul du p-amidophénol en colorant sulfuré direct est toujours précédée dès le début même de la réaction de la formation de diphénylamines et de colorant intermédiaire. Il y a lieu même d'observer que dans ce cas la formation du noir n'a lieu qu'à la fin de la réaction, caractérisée par un dégagement brusque d'ammoniac seul sans acide sulfhydrique. Ce fait est d'une importance considérable comme on le verra plus loin.

Donc, les colorants sulfurés directs sont constitués par un mélange de thiodiphénylamines violettes, de colorant bleu et de colorant noir et, du fait de la prédominance de l'un de ces composants, leur nuance est variable. Mais à cette cause de variation vient se joindre celle du milieu salin, c'est-à-dire des sulfures et des sulfites alcalins qui accompagnent les colorants sulfurés du commerce et qui jouissent de la propriété de faire virer leur nuance les uns au vert, les autres au bleu.

En général, de tout ce qui précède, il y a lieu de déduire : 1° que le rapprochement de la matière première du produit final ; 2° la qualité et les proportions de réactifs ; 3° la durée et la température de la réaction, ont une action décisive sur la nuance des colorants sulfurés directs et que de ces diverses influences on peut tirer le moyen d'avoir avec une même matière première, soit un vert, soit un bleu, soit un noir. Dans les composés auxquels s'appliquent ces observa-

tions, ne sont pas compris les dérivés exclusivement de l'ortho ou de la méta-série, mais seulement ceux de la para-série, ou ceux dans lesquels les substitutions para dominent ; ainsi, par exemple, les paramidooxydiphénylamine, orthoparadiamidoparaoxydiphénylamine et orthoparamétatriamidoparaoxydiphénylamine. Il faut donc admettre, dans l'emploi des matières premières de cet ordre, que d'une différence de nuance variant du bleu au vert et au noir on ne saurait logiquement conclure à une différence essentielle de produit.

Il vient d'être démontré que la différence de nuance ne peut être attribuée à l'influence de substitution des noyaux diphénylamines, mais bien aux proportions variables du mélange de colorants violets, bleus, noirs ou verts, résultant de la conduite de la réaction, Il sera bon maintenant de connaître qu'elles sont les conditions spéciales de formation de chacun de ces colorants.

La formation des thiodiphénylamines est connue elle a lieu par chauffage : 1° de polysubstitués de la benzine en présence de soufre ; 2° des diphénylamines avec le soufre ; 3° de certains tri-substitués ou tétra-substitués de la benzine avec les hyposulfites alcalins en solution aqueuse ou dans les mêmes conditions avec les sulfures alcalins et le soufre ; 4° des thiosulfates d'amidophénols avec des solutions de sulfures alcalins, ce dernier procédé est original, il a été employé pour la première fois à l'occasion de ce travail ; 5° il se forme également dans des conditions spéciales de réactions, c'est-à-dire avec les générateurs de diphénylamines seulement, des thiodyphénylamines comprises dans le certificat d'addition du 31 juillet 1896, qui répondent à la formule de constitution

AzH — S — AzH — OH ou AzH^2 — OH ou AzH^3

et qui résultent de la condensation d'une molécule de thiodiphénylamine avec un para-disubstitué de la benzine. L'existence de ces composés est confirmée par le travail de F. Kerman et W. Schaposchinoff (*Berichte*, XXXIII, 3291), qui ont réalisé la formation de phénylthionines analogues.

La formation des colorants bleus résulte de l'action du soufre sur ces thiodiphénylamines. Elle consiste en une condensation uniquement sulfurée, celle-ci précède la formation du colorant noir. Ce fait est vérifié : 1° par la production des bleus sans dégagement d'ammoniac ; 2° par l'obtention de l'un d'eux à l'aide de la paradioxythiodiphénylamine, c'est-à-dire d'une diphénylamine ne pouvant pas former de liaison azotée ; 3° par la rétrogradation vers les thiodiphénylamines génératrices par les agents de désulfuration, tels que les sulfites alcalins en solution aqueuse.

Les colorants noirs sont caractérisés dans leur formation par un dégagement d'ammoniac, nettement distinct du dégagement de sulfhydrate d'ammoniaque qui, dans certains cas, indique la formation des thiodiphénylamines. Ce dégagement d'ammoniac se produit longtemps après, que celui de sulfhydrate d'ammoniaque a cessé et le changement de constitution de la masse est nettement indiqué par son changement de consistance, qui de pâteuse et fusible, devient solide et friable en dégageant des quantités considérables de gaz ammoniac seul. Ce qui implique une liaison azonique postérieure à une liaison sulfurée.

Comme il est évident que dans cette réaction les noyaux diphénylamines, dont la solidité est connue, ne peuvent être dissociés, il faut envisager seulement l'hypothèse d'une condensation entre eux et le dégagement d'ammoniac, indique que cette condensation a lieu en position para, par l'intermédiaire de deux groupes amidés avec élimination d'ammoniac. Par conséquent, la formule de constitution déjà proposée pour ces colorants noirs s'impose.

AzH — S — AzH — S — AzH — S — AzH^2 ou OH — AzH^2 ou OH

Cela d'autant plus que la liaison orthosulfurée entre noyaux diphénylamines est rendue évidente dans la formation des bleus et que la terminaison paramidée dans ces mêmes noyaux est indispensable pour réaliser la formation des noirs, qu'on essaierait vainement d'obtenir, par exemple, avec la paradioxythiodiphénylamine et la diparadimétatétroxythiodiphénylamine et le soufre seul. Cette constitution, d'ailleurs, correspond à celle de certaines diazines.

La façon de se comporter vis-à vis de la soude caustique des trois colorants sulfurés dioxy, amidoxy, diamido dérivés des diphénylamines les plus simples est due à l'influence des fonctions libres. Le dioxy dérivé est soluble avec élévation de température dans la soude concentrée (40° Baumé) et forme nettement un sel avec celle-ci. L'amidoxy y est insoluble, mais se dissout dans la soude diluée. Le diamido est complètement insoluble dans la soude diluée ou concentrée.

Cette solubilité est donc, en raison directe de l'importance des fonctions oxy et en raison inverse de celle des fonctions amido.

Il est clair, que dans la formation des colorants sulfurés directs à partir du paradioxyphénol

et du soufre et de l'ammoniaque, les proportions de ce dernier réactif influeront sur le produit final, pour donner un produit plus ou moins amidé et ainsi plus ou moins soluble dans la soude concentrée ou diluée.

La partie qui restait incertaine dans l'étude des colorants sulfurés directs, celle des bleus, peut, à l'heure actuelle être élucidée, en raison de certains faits précis. Les bleus se forment par condensation de thiodiphénylamines sans dégagement d'ammoniac. On doit reconnaître pour eux, comme pour les noirs, qu'ils résultent de la condensation de noyaux diphénylamines, en raison même de la solidité de ces noyaux et de la propriété que possèdent les bleus qui en dérivent de teindre directement le coton.

On ne peut admettre, en effet, que la température de la réaction puisse détruire les noyaux diphénylamines, étant celle même qui favorise leur formation et ce n'est pas, d'autre part, l'introduction d'un SH ou d'un S dans le noyau diphénylamine qui pourrait lui donner la propriété spéciale de teindre directement le coton.

D'ailleurs, les dosages démontrent que le soufre dans les colorants sulfurés directs ne dépasse guère 20 °/₀, c'est-à-dire environ la moitié en plus de ce que comporte le noyau thiodiphénylamine lui-même, ce qui ne représente qu'un atome et demi de soufre par noyau thiodiphénylamine et qui, de ce chef, démontre dans celui-ci l'inexistence d'une nouvelle fonction sulfurée libre, mais bien au contraire implique une liaison par le soufre entre deux noyaux diphénylamines.

On peut tirer de la transformation de l'orthoparadiamidoparaoxythiodiphénylamine et de l'orthoparamétatriamidoparaoxythiodiphénylamine en bleus l'indication certaine que cette liaison a lieu en position ortho dans le voisinage du seul groupe paramidé libre de ces diphénylamines, groupe qui peut seul, par la suite, déterminer entre les noyaux diphénylamines la liaison azinique avec départ d'ammoniaque caractéristique de la formation du noir.

En effet, la position qui sera ici spécialement appelée méta en considération du groupe paramidé libre, en réalité ortho vis-à-vis de la liaison diphénylamine, libre dans la paramidoparaoxythiodiphénylamine est occupée dans les deux diphénylamines ici en cause. Néanmoins, comme avec la paramidoparaoxythiodiphénylamine, la condensation sulfurée se produit, ce qui ne saurait avoir lieu si dans les deux thiodiphénylamines métamidées par rapport au groupe paramidé libre ces groupes métamidés avaient une influence spéciale, on impliquerait un dégagement de gaz ammoniac, si cette condensation avait lieu en remplacement des groupes métamidés.

Mais, puisqu'elle ne se produit qu'avec dégagement d'acide sulfhydrique, elle ne peut avoir lieu qu'au dépens de l'H de la position ortho, en regard de la position paramidée libre, position ortho, seule capable de fournir, en raison de la soudure subséquente par liaison azinique, l'hydrogène nécessaire à la formation de l'hydrogène sulfuré. On est donc obligé d'admettre pour le colorant bleu sulfuré, la formule de constitution

AzH — S — AzH — S — AzH ; OH ou AzH^2 — AzH^2 — OH ou AzH^2 — OH ou AzH^2

et cela d'autant plus, que le dosage de soufre dans celui-ci, ne comporte guère, qu'un atome par deux noyaux thiodiphénylamine et que toute cause de départ d'ammoniac ou d'eau aux dépens des paraterminaisons des diphénylamines, comme une haute température, une oxydation acide au bichromate de potassium, détermine la formation de noir, c'est-à-dire la liaison thiazinique, qui ne peut avoir lieu avec les dérivés sulfurés correspondants, qui ne présentent pas les conditions requises pour la condensation — AzH —, c'est-à-dire (AzH^2 — AzH^2) (AzH^2 — OH^2) (AzH^2H).

Le résultat de ces observations est encore d'établir que la liaison sulfurée précède la liaison azotée et que les groupes amidés en plus, que renferment les orthoparadiamidoparaoxythiodiphénylamine, et l'orthoparamétatriamidoparaoxythiodiphénylamine, n'influent en rien sur le sens de la réaction.

Faits confirmés par l''action du soufre sur la paradioxydiphénylamine, qui ne produit pas de noir, mais seulement du bleu et sur la diparadimétatétraoxythiodiphénylamine dérivé de l'amidorésorcine, qui ne donne ni noir ni bleu, mais des colorants bruns, d'un ordre différent de ceux ici en cause. Ce qui s'explique par les schémas suivants :

AzH — S — S — AzH — S ; OH OH OH OH

Bleu de paradioxythiodiphénylamine

AzH — S ; OH — — OH ; OH OH

Diméladiparatétraoxythiodiphénylamine

Par conséquent, il est possible de fixer la constitution des colorants noirs et bleus dérivés de la paramidoparaoxythiodiphénylamine, de l'orthoparadiamidoparaoxythiodiphénylamine et de l'orthoparamétatriamidoparaoxythiodiphénylamine, ainsi qu'il suit :

Bleu et noir Vidal de paramidophénol ou de paramidoparaoxydiphénylamine

Bleu et noir Vidal de diamidophénolorthopara ou d'orthoparamétadiamidoparaoxythiodiphénylamine

Bleu et noir Vidal de diamidophénolorthopara ou d'orthoparamétadiamidoparaoxythiodiphénylamine

Bleu et noir immédiat ou de orthoparadiamidoparaoxythiodiphénylamine

Bleu et noir immédiat ou d'orthoparadiamidoparaoxythiodiphénylamine

La préparation des trois diphénylamines, qui ont fait l'objet de ces recherches, est actuellement bien connue et il ne peut y avoir aucun doute sur leur authenticité.

En résumé, dans la formation des colorants sulfurés, l'influence des substitutions dans les noyaux diphénylamines, ne se fait sentir que quand ces fonctions, par leur nature ou leur position, peuvent empêcher certaines condensations notamment, dans la paradioxythiodiphénylamine, qui ne peut, en l'absence du groupe paramidé, donner que la condensation sulfurée du bleu et non celle azotée du noir ou la présence d'AzH^3 est nécessaire et dans la diparadimétatétraoxythiodiphénylamine dérivée de l'amidorésorcine, qui ne peut en raison de ses substitutions, donner lieu à la fois, ni à la formation du noir, ni à celle du bleu, mais qui produit un colorant brun d'un ordre spécial.

Mais, soit avec la paramidoparaoxythiodiphénylamine, l'orthoparadiamidoparaoxythiodiphénylamine et l'orthoparamétatriamidoparaoxythiodiphénylamine, où la condensation sulfurée en bleu et la condensation azinique en noir sont à la fois possible, on n'observe pas de différence sensible entre les colorants formés qui sont toujours bleus ou noirs, contiennent encore des thiodiphénylamines non transformées et peuvent également être modifiés par les sulfures et les sulfites alcalins.

Donc, il est bien démontré, que l'influence des fonctions ne se manifeste dans les colorants sulfurés alcalins, qu'autant que celles ci peuvent par leur nature ou leur position, s'opposer aux condensations qui donnent naissance aux noirs ou aux bleus.

MÉTALLURGIE

Elimination du soufre, du coke et du fer brut au four à coupole.

Par **M. P. Reusch.**

(*Stahl und Eisen*, 1902, p. 415.)

Dans les numéros du 15 mars 1902 de « Stahl und Eisen », M. Ossan a publié un article sur l'analyse et l'examen du fer fondu et de la fonte. Dans cet article, il cite l'opinion de M. West, le savant américain bien connu, sur la teneur en soufre du fer à fondre et du fer fondu. Celui-ci prétend que de très petites variations de la teneur en soufre ont souvent beaucoup d'importance pour la fonte et qu'on manque souvent une fonte parce que le fer renfermait 0,03 % au lieu de 0,02 de soufre.

Je crois que c'est là une manière de voir un peu osée et qu'il serait bon de connaître la façon dont les fontes ont été faites avant de décider. Mais je ne veux pas m'attarder plus sur cette question et indiquerai seulement quelques essais effectués en vue de faire passer le soufre dans la scorie, au moyen de minerai de manganèse, et cela dans le four à coupole servant à la fonte.

Ces essais m'ont été suggérés par M. Holz et ont été faits, il y a quelques années à Witkowitz. Ils ont montré que non seulement on fait passer dans la scorie tout le soufre du coke, mais aussi une partie de celui du fer.

Les expériences ont été effectuées dans un petit four à coupole de 500 millimètres de diamètre. On ajoutait à dessin un grand excès de coke afin d'avoir le plus de soufre possible en réaction. Pour chaque essai on a employé 300 kilogrammes de fer ; les coulées s'effectuaient par 100 kilogrammes. La charge de coke était de 280 kilogrammes pour chaque fusion et l'on y ajoutait encore 40 kilogrammes. On coulait trois fois dans chaque expérience et l'on analysait séparément chaque coulée numérotée de 1 à 3.

Le fer employé présentait la composition suivante :

Carbone total	3,81 %
Graphite	3,07 »
Silicium	1,93 »
Manganèse	0,92 »
Phosphore	0,18 »
Soufre	0,006 »

Le coke employé renfermait :

Cendres	11,10 %
Soufre	0,82 »

La chaux, provenant des carrières de Stramberg, n'a pas été analysée.

Le minerai de manganèse avait la composition suivante :

Oxyde de fer	4,10 %	(Fe = 2,87 %)
Protoxyde de manganèse	38,48 »	(Mn = 27,72 »)
Alumine	3,27 »	
Chaux	6,71 »	
Magnésie	2,76 »	
Acide phosphorique	0,25 »	(P = 0,11 »)
Résidu	21,25 »	
Acide sulfurique	0,99 »	(S = 0,36 »)
Perte à la calcination	21,63 »	

Essais de fusion.

1. Sans addition de chaux ni de minerai de manganèse.

	Coulée 1	Coulée 2	Coulée 3
Carbone %	3,58	3,60	3,50
Silicium »	2,04	2,09	2,03
Manganèse %	0,79	0,72	0,72
Phosphore »	0,22	0,22	0,21
Soufre »	0,05	0,04	0,056

2. Avec addition de 2 % de chaux.

	Coulée 1	Coulée 2	Coulée 3
Carbone %	3,18	3,51	3,45
Silicium »	2,07	9.91	1,91
Manganèse %	0,70	0,70	0,68
Soufre »	0,22	0,24	0,26
	0,066	0,074	0,080

3. Avec addition de 4 % de chaux.

	Coulée 1	Coulée 2	Coulée 3
Carbone %	3,55	3,74	3,70
Silicium »	2,09	2,04	2,12
Manganèse %	0,75	0,75	0,77
Phosphore »	0,23	0,22	0,22
Soufre »	0,06	0,038	0,045

4. Avec addition de 1 % de minerai de manganèse et de 2 % de chaux.

	Coulée 1	Coulée 2	Coulée 3
Carbone %	3,44	3,37	3,60
Silicium »	2,12	2,05	2,11
Manganèse %	0,82	0,82	0,82
Phosphore »	0,23	0,25	0,23
Soufre »	0,007	0,004	0,006

5. Avec addition de 2 % de minerai de manganèse et de 4 % de chaud.

	Coulée 1	Coulée 2	Coulée 3
Carbone %	3,72	3,64	n'a pas été analysée
Silicium »	1,92	1,99	
Manganèse %	0,77	0,84	
Phosphore »	0,21	0,20	
Soufre »	traces	traces	

6. Avec addition de 3 % de minerai de manganèse et de 6 % de chaux.

	Coulée 1	Coulée 2	Coulée 3
Carbone %	3,57	3,66	3,55
Silicium »	1,88	1,96	1,90
Manganèse %	1,02	1,01	0,97
Phosphore »	0.21	0,20	0,20
Soufre »	traces	traces	traces

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de Witkowitz sous la direction de M. Schindler. Il résulte de ces expériences qu'on peut rendre utilisable pour la fusion du fer du coke très riche en soufre. Il suffirait de mélanger à la houille, avant la distillation, la quantité voulue de minerai de manganèse. Ce qui le montre bien c'est que, quoique le coke que nous avons employé contint 0,2 % de soufre, le fer obtenu n'en contenait que des traces.

Elimination du fer de la blende.

Par **M. W. B. Phillips**.

(*Eng. and Mining Journal*, 1901, **72**, [22] 710).

L'auteur a institué une série d'expériences sur la séparation des composants ferrugineux de la blende.

Les minerais de zinc renferment de la pyrite, de la chalcopyrite et de la galène. Cette dernière est facilement éliminée, mais le fer passe dans les concentrés de zinc obtenus. Les résultats énumérés par l'auteur ont été obtenus avec un séparateur magnétique du type dit à perméabilité magnétique ou à champ saturé. Le minerai obtenu après séparation du plomb, était grillé légèrement pour éliminer une portion du soufre, puis on le faisait passer au séparateur (6 ampères et 110 volts) à une vitesse variant de 1/2 à 6 tonnes à l'heure.

Le tableau I donne les compositions du minerai original et faiblement grillé et les résultats obtenus, pour diverses vitesses.

TABLEAU I

	Minerai primitif	Minerai faiblement grillé	1/2 tonne par heure: 14,40 % de composé magnétiques	1/2 tonne par heure: 85,60 % de concentrés	1 tonne par heure: 11,90 % de composés magnétiques	1 tonne par heure: 88,10 % de concentrés	2 tonnes par heure: 10,81 % de composés magnétiques	2 tonnes par heure: 89,19 % de concentrés	3 tonnes par heure: 10,09 % de composés magnétiques	3 tonnes par heure: 89,91 % de concentrés
Zinc	48,00	49,50	10,50	53,50	7,50	54,50	8,50	56,00	5,50	56,00
Cuivre	1,00	1,50	5,20	0,00	6,00	0,00	3,50	0,00	1,50	0,00
Plomb	1,80	3,00	1,00	0,80	0,40	0,40	0,60	0,60	0,60	0,80
Fer	6,71	6,38	34,54	3,30	26,84	1,54	46,98	1,76	42,13	1,87
Silice	10,00	10,68	27,10	20,00	20,40	7,68	13,68	8,56	13,88	11,84
Soufre	31,45	22,81	—	—	—	—	—	—	—	—

TABLEAU I (*suite*)

	4 tonnes par heure: 9,54 % de composés magnétiques	4 tonnes par heure: 90,46 % de concentrés	5 tonnes par heure: 9,15 % de composés magnétiques	5 tonnes par heure: 90,85 % de concentrés	6 tonnes par heure: 9,09 % de composés magnétiques	6 tonnes par heure: 90,91 % de concentrés
Zinc	6,50	58,00	5,50	55,00	8,50	55,50
Cuivre	4,25	0,00	4,10	traces	3,60	traces
Plomb	0,00	0,60	0,20	0,60	0,60	0,60
Fer	39,89	1,65	43,78	1,65	43,45	1,65
Silice	14,00	12,60	17,42	22,04	12,40	8,30

Les meilleurs résultats paraissent ceux obtenus avec 4 tonnes à l'heure. A part les résultats obtenus avec une faible vitesse, la teneur moyenne en zinc des concentrés a été de 56 % en moyenne. L'auteur estime qu'à partir de minerais faiblement grillés on peut obtenir facilement des concentrés renfermant 56 à 58 % de zinc et 1,75 à 1,80 de fer et représentant les 88 à 90 % du minerai.

Un autre essai a été fait en grillant plus à fond le minerai. Les résultats de cette série sont consignés dans le tableau II.

Il semble qu'il est désavantageux de griller trop les minerais. Le % de concentrés diminue, la perte en zinc dans les résidus magnétiques augmente et la teneur en zinc des concentrés est légèrement plus faible. Un grillage trop complet provoque donc une perte en oxyde de zinc. L'auteur en conclut qu'il n'est pas nécessaire d'éliminer plus du tiers du soufre par grillage.

TABLEAU II

	Minerai primitif	Minerai fortement grillé	1/2 tonne par heure		1 tonne par heure		2 tonnes par heure	
			18,99 % de composés magnétiques	81,01 % de concentrés	15,09 % de composés magnétiques	84,91 % de concentrés	14,32 % de composés magnétiques	85,68 % de concentrés
Zinc	48,00	50,00	18,50	56,00	17,00	58,60	17,50	56,00
Cuivre	1,00	2,30	1,30	traces	4,00	0,70	4,65	0,50
Plomb	1,80	0,80	1,60	0,00	0,60	0,20	2,00	0,40
Fer	6,71	6,49	27,39	1,65	34,54	1,77	34,32	1,76
Silice	10,00	12,32	19,86	9,24	21,24	10,76	18,34	10,60
Soufre	31,45	16,72	—	—	—	—	—	—

	3 tonnes par heure		4 tonnes par heure		5 tonnes par heure		6 tonnes par heure	
	13,41 % de composés magnétiques	86,59 % de concentrés	12,71 % de composés magnétiques	87,29 % de concentrés	12,19 % de composés magnétiques	87,81 % de concentrés	12,14 % de composés magnétiques	87,86 % de concentrés
Zinc	19,00	48,50	16,00	47,50	16,50	51,00	25,50	55,00
Cuivre	5,50	9,30	4,20	2,30	3,20	2,60	7,00	6,00
Plomb	1,80	0,20	1,80	0,60	2,20	0,00	0,20	2,00
Fer	34,54	1,87	35,75	2,08	34,87	2,31	34,76	1,87
Silice	21,02	10,36	20,56	9,88	19,48	13,24	18,80	12,92

Sur les pertes d'argent dans le grillage des blendes argentifères.

Par **M. C. Sander.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1902, p. 353.)

Lorsqu'on grille les blendes argentifères dans les fours à étages (1), il se produit des pertes d'argent sur lesquelles on n'avait, jusqu'ici peu ou pas de données. Aussi avons-nous effectué la série d'essais consignés dans le tableau I ci-dessous. Par « perte au grillage » nous entendons la perte de poids que la blende a subie après grillage.

La proportion des composés fixes de la blende doit ainsi avoir augmenté proportionnellement à cette perte. Le tableau II donne la teneur des blendes en leurs principaux éléments.

TABLEAU I

Désignation	Perte au grillage %	Teneur en argent grammes par tonne		Perte en argent %
		avant grillage	après grillage	
Blende MV.	10,50	340	335	11,77
» MP.	10,05	413	410	10,68
» F	11,25	230	227,5	12,15
» C	12,70	324,5	330	11,22
» A	12,00	375	375	12,00

(1) Dans le cas qui nous occupe, il s'agit de fours Malétra et Liebig-Eichorn.

TABLEAU II

Désignation	Zinc °/o	Soufre °/o	Plomb °/o	Fer °/o	Chaux °/o	Magnésie °/o	$BaSO^4$ °/o	Quartz °/o
Blende MV . .	31,00	22,26	7,50	4,25	1,60	0,65	24,50	2,75
» MP . .	41,80	27,40	4,00	3,00	1,40	0,80	10,55	10,20
» F . . .	43,93	24,95	7,35	5,20	0,10	0,15	—	15,46
» C . . .	47,50	33,26	2,15	13,60	—	1,20	—	1,14
» A . . .	42,60	29,07	8,75	7,50	0,12	1,10	—	10,00

Les teneurs en argent ont été déterminées de la façon suivante : on fond 20 grammes d'oxyde de minerai et 20 grammes de plomb dans un creuset de fer et on titre l'argent dans le plomb séparé. Comme par cette méthode, on peut avoir quelques pertes en argent si le minerai contient du soufre, on ajoutait à la blende grillée, afin d'obtenir des résultats comparatifs, la quantité de soufre qu'elle avait perdu par grillage. Cette addition de soufre a varié entre 4 et 6 grammes selon la teneur de la blende. On a du reste reconnu qu'elle était inutile. Les différences obtenues en effectuant l'analyse avec ou sans addition de soufre n'ont jamais, en effet dépassé, 5 grammes d'argent par tonne de minerai.

L'examen de la dernière colonne du tableau I montre que les pertes en argent sont à peu près égales, bien que les grillages aient été effectués dans deux établissements différents. Il n'en faut cependant pas conclure que la perte soit toujours de 10 à 12 °/0 de l'argent total, car elle dépend surtout de la température qui règne dans les fours. Cette perte doit être surtout attribuée à la volatilisation de l'argent métallique formé et doit être d'autant plus considérable que la température du four est plus élevée.

La blende brute renferme, en général, l'argent à l'état de sulfure ; celui-ci se transforme en sulfate au cours du grillage et, à la fin de cette opération, lorsque la température s'élève au-dessus de 900°, en argent métallique, anhydride sulfureux et sulfurique et oxygène.

Une partie de l'argent volatilisé doit se retrouver dans les chambres à poussière. En fait on a retiré de ces chambres des poussières renfermant 500 grammes d'argent par tonne bien que la blende primitive n'eût pas même une teneur de 250 grammes. Ces poussières renfermaient 25 °/0 de plomb, alors que la blende en contenait 9 °/0, parce qu'une partie aussi du plomb, en proportion encore indéterminée, se volatilise.

A cette occasion je signalerai qu'il faudrait étudier chimiquement maint point du grillage des blendes, en particulier la façon dont se comportent le plomb, la chaux et la magnésie en présence d'acide silicique. La teneur en soufre n'a pas d'influence que sur le zinc, mais aussi sur les combinaisons du plomb et de l'argent dans les résidus.

Comparaison entre les procédés Thomas et Bertrand-Thiel.

Par **M. O. Thiel**.

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, 1902, p. 119.)

Le procédé Bertrand-Thiel ne nécessite pas une teneur déterminée du minerai en phosphore et en manganèse. Il permet, en Westphalie, de produire le fer de 1,50 à 2 marks meilleur marché. Le four Martin, employé pour le procédé Bertrand-Thiel, consomme moins de dolomie que le convertisseur Thomas et le coût des réparations est moindre qu'avec un convertisseur mécanique. Pour produire 700 tonnes de fer par jour, il faut 205 ouvriers avec le procédé Thomas, 188 avec le procédé Bertrand-Thiel ; en outre, les intérêts et amortissement sont moins élevés pour le second. L'auteur donne les prix de revient suivants de la tonne de fer : Thomas 78,88 m. ou, déduction faite des sous-produits, 74,88 m. ; Bertrand-Thiel 73,15 m. et 69,25 m.. Ce procédé permettrait donc de produire la tonne à 5,23 m. de moins que par le procédé Thomas et à 3,93 m. de moins que par le procédé Martin. En travaillant avec de la fonte on charge 8 1/2 à 9 fois par 24 heures. Le phosphore est plus complètement éliminé que par les autres procédés ; la scorie est plus riche en phosphore que la scorie Thomas.

Le procédé Thomas nécessite une certaine quantité de fer et il faut ajouter seulement 5 °/0 de riblons. Dans le procédé Bertrand-Thiel on emploie 85 °/0 de fonte et 15 °/0 de riblons. Pour une production journalière de 700 tonnes, on consomme 175 tonnes de minerai magnétique suédois, à côté de la fonte et des riblons.

D'après ses calculs, l'auteur estime que la tonne revient, en Westphalie, à 5,76 et 6,73 m. de moins que par le procédé Thomas. Il estime que beaucoup de phosphore est brûlé et beaucoup de scorie perdue dans ce dernier.

MATIÈRES CELLULOSIQUES

Application de la méthode de détermination des pentosanes à divers composés végétaux et aux matières premières de la fabrication du papier (1)

Par **MM. E. Krœber** et **C. Rimbach.**

Communiqué par **M. B. Tollens.**

A. — *Substances ne renfermant pas ou presque pas de pentosanes.*

Rimbach a étudié à nouveau ces substances (2) et déterminé les quantités de phloroglucide formées à partir du furfurane obtenu par distillation avec l'acide chlorhydrique. Voici les résultats obtenus exprimés en pentosanes en général (3).

Substance	Pentosane %
Sucre brut	1,15
Amidon de pomme de terre	0,84
Papier à filtrer suédois	1,45
Ouate hydrophyle	1,55
La même purifiée par la méthode de Wender	0,79
Autres ouates (Krœber)	0,61

B. — *Substances renfermant des pentosanes.*

a) Gomme de bois ou xylane.

Rimbach et Krœber ont examiné la teneur en pentosanes de xylane obtenu par extraction au carbonate de soude et précipitation à l'alcool additionné d'acide chlorhydrique.

Voici les résultats obtenus par Krœber :

	Xylane %	Eau %	Cendres %	Xylane + eau + cendres %	Différence à 100	Xylane % de substance sèche et exempte de cendres
Gomme de paille	54,12	9,06	27,55	90,73	9,27	85,38
» de bois de hètre n° 1 .	62,60	9,41	15,08	87,09	12,91	82,90
» » » 2 .	59,47	10,53	17,22	87,22	12,78	82,31
» » » 3 .	71,40	14,86	4,10	90,36	9,64	88,10
» » » 4 .	69,60	17,39	1,92	88,91	11,09	86,26

On voit que les produits obtenus à partir de la paille et du bois de hêtre renferment beaucoup de pentosanes (dans ce cas du xylane), 82 à 88 % de la substance sèche et exempte de cendres. Quant au reste, il doit être formé d'hexosanes, c'est-à-dire de cellulose ou d'hémicellulose extraite par la soude. La forte proportion de résidu fixe s'explique par le fait que la soude solubilise toujours une partie de l'acide silicique contenu dans les matières premières.

b) Fibres brutes de diverses provenances.

Pour obtenir les fractions peu solubles des végétaux, on se sert depuis longtemps de la méthode de Henneberg-Wender qui consiste à traiter les substances par de l'acide sulfurique à 1 1/4 % et par de la soude à 1 1/4 % ; on obtient ainsi la fibre brute.

Mais, comme Schulze, Winterstein, During et moi l'avons montré, ces fibres brutes sont un produit très impur ; ce n'est pas du tout de la cellulose pure. Aussi a-t-on cherché d'autres méthodes plus perfectionnées (4).

Krœber a étudié des fibres préparées par la méthode de Henneberg, par la méthode de König (5), à la glycérine et par la méthode de Lebbin (6), à l'eau oxygénée et à l'ammoniaque.

Voici les résultats obtenus :

(1) Extrait de la *Dissertation* de C. Rimbach, Gottingue, 1898, et d'un article de Krœber paru dans le *Journal, f. Landwirthschaft*, p. 7, **1901**.

(2) Cf. Günther et Tollens, — *D. chem. G.*, **23**, 1752 ; Suringar et Tollens. — *Zeits. f. ang. Chemie*, **1897**, p. 4 ; Flint et Tollens-Lanwirth. — *Versuchs-Stationen*, **42**, 390 ; Sestini, L'Orosi. — *Giornale di chim. e pharm.*, **1898**, 6 ; Andrlick. — *Chem. Centralb.*, **1899**, I, 905 ; Warnier. — *Ibid.*, **1899**, I, 712 ; Stoklasa. — *Zeits. f. Zuckerindustrie in Böhmen*, **23**, 319.

(3) Calculés d'après la table de Krœber

(4) Cf. Suringar et Tollens. — *Zeits. f. angew. Chemie*, 712, 747, **1896** ; König. — *Zeits. f. Untersuch. d. Nahr. und Genussmittel*, **1898**, p. 3.

(5) König. — *Loc. cit.*

(6) *Archiv. f. Hygiene*, **28**, 212.

a) *Méthode de Henneberg*

Matières premières pour la préparation des fibres	Teneur en pentosane des fibres sèches
Foin	4,13
Farine de blé	0,24
b) *Méthode de König*	
Paille de seigle	0,80
Son	0,25
Foin	0,51
c) *Méthode de Lebbin*	
Paille de seigle	26,99

Il résulte de ces chiffres que les fibres préparées par la méthode de König renferment très peu de pentosanes, celles préparées d'après Henneberg en renferment plus et celles préparées par la méthode de Lebbin en renferment une forte quantité.

c) Bois (1).

Krœber a trouvé les teneurs suivantes, rapportées à la substance sèche, pour diverses sortes de bois :

Bois de pin	11,62 °/₀ de pentosanes
» hêtre	25,91 »
» gaiac	18,16 »
» » traité à l'alcool au préalable	20,66 »

d) Bois fossiles, lignites et houilles (2).

Rimbach a obtenu les résultats suivants, rapportés à la substance sèche :

Tige de dicotylédonée bien conservée, provenant de tourbière, 8,13 °/₀ de pentosanes ;

Bois fossile se cassant également dans tous les sens, 2,17 °/₀ de pentosanes.

Du lignite de deux provenances différentes n'ont donné que très peu de phloroglucide. Un lignite où l'on pouvait reconnaître encore la structure du bois n'en a donné que des traces ; un autre a donné un peu de précipité rouge (méthylfurfurane-phloroglucide ?).

D'autres lignites, de même que des houilles, ne donnèrent pas trace de phloroglucide.

e) Oxycellulose (Krœber).

Préparée par action de l'acide nitrique sur du bois de conifère, 6,96 °/₀ de furfurane ;

Préparée par action du brome et du carbonate de calcium sur l'ouate, 1,85 °/₀ de furfurane.

f) Végétaux divers.

Rimbach a étudié les corps suivants, qui appartiennent aux familles végétales les plus diverses.

Champignon sèché à l'air genre *Polyporus*		4,46	°/₀ de pentosane
Osier. *Ramalina polymorpha*	Substance sèche	3,57	»
Mousse. Genre *Hypnum*	»	7,79	»
Lycopodium clavatum	»	8,26	»
Feuilles mortes de hêtre (novembre)	»	15,70	»
» de chêne »	»	15,06	»
Tige morte de *Daneus carota*	»	21,34	»
» *Rumex acetosella*	»	18,38	»
Racine d'asperge. Partie externe	»	44,11	»
» Parenchyme	»	22,95	»
» Partie interne	»	28,37	»
Cocos butyracea. Partie externe	»	18,74	»
» Parenchyme	»	13,15	»
Fougère. *Alsophyla pruinata.* Sclérenchyme	»	2,08	»
» » Parenchyme	»	5,47	»
Graines d'*Arum maculatum*	»	5,03	»
Mœlle de sureau	»	15,89	»

g) Papier et matières premières pour la fabrication du papier.

Rimbach et surtout Krœber ont étudié les matières ligneuses, pâte de bois, cellulose au sulfite et à la soude, employées pour la fabrication du papier, ainsi que divers papiers.

α) *Matières premières*

Expérimentateur	Substance	Pentosanes °/₀	
Kroeber	Coton	0,61	Teneur rapportée à la substance sèche et exempte de cendres.
»	Cellulose (papier à filtrer ordinaire)	1,43	
Rimbach	Papier à filtrer suédois	1,36	
Kroeber	Masse de coton } d'une fabrique de papier.	1,03	
»	» de toile de lin. } d'une fabrique de papier.	2,20	
»	Paille	26,76	
»	Pâte de bois I	12,25	
»	» » II	11,93	
Rimbach	» » I	10,56	substance sèche.
»	» » II	11,65	
Kroeber	Cellulose à la soude, non blanchie	7,83	Substance sèche et exempte de cendres.
»	» » , blanchie	6,41	
»	» au sulfite	7,09	

(1) Cf. les travaux de Cameler, de Chalmot, Tollens, Stone, Storer, etc.

(2) Cf. les travaux de Chalmot, von Feilitzen et Tollens, Stoklasa, Sestini, Sollied.

β) *Produits de manufactures*

Expérimentateur	Substance	Pentosanes $^0/_0$	
Rimbach	Vieille maculature.	1,40	
Kroeber	Papier de journal « Göttinger Tageblatt »	11,51	Substance sèche et exempte de cendres.
»	» » « Gartenlaube »	9,93	
»	» » hollandais	10,94	
»	» » américain	10,58	
Rimbach	» » »	10,46	
Kroeber	Enveloppe jaune américaine	10,49	Substance sèche.
»	4 papiers divers à lettre et à dessin d'une fabrique . .	10,59-12,92	Substance sèche et exempte de cendres.
»	2 papiers d'une autre fabrique	5,39- 5,73	

D'après les résultats consignés sous la lettre α on voit que la cellulose pure ou presque pure (coton, lin), de même que le papier d'ancienne fabrication ne donne que peu de furfurane à la distillation avec de l'acide chlorhydrique (moins de 1,43 $^0/_0$ de pentosanes).

Par contre, les autres corps employés pour la fabrication du papier renferment, par rapport à la substance sèche et exempte de cendres, à peu près les quantités suivantes de pentosanes :

Cellulose à la soude.	6 $^0/_0$
» au sulfite	7 »
Pâte de bois	12 »

En employant ces nombres et admettant pour les chiffons 1 $^0/_0$ de pentosanes, on peut déduire de la teneur du papier en pentosanes, la composition de ce papier [1].

D'après Krœber on obtient comme suit la proportion des composants :

$$\frac{\text{Différence des } ^0/_0 \text{ de pentosanes des deux composants}}{\text{Différence du } ^0/_0 \text{ de pentosane trouvé dans le papier et des } ^0/_0 \text{ des deux composants}} = \frac{100}{x}$$

Si on a trouvé, par exemple, 10 $^0/_0$ de pentosanes dans un papier de bois et de chiffons (substance supposée sèche et exempte de cendres), on aura :

$$\frac{12-1}{10-1} = \frac{100}{x},$$

soit 81,8 $^0/_0$ de pâte de bois et 18,2 $^0/_0$ de chiffons.

Pour contrôler expérimentalement cette méthode, Krœber a déterminé la teneur en pentosanes de mélanges connus de pâte de bois et de coton.

Le tableau suivant montre que l'on obtient ainsi de bons résultats lorsque l'on connaît les composants. Pour les papiers de provenance inconnue, les conclusions sont évidemment

Employé	$^0/_0$ de pentosane obtenu	Employé		Trouvé	
		Pâte de bois $^0/_0$	Coton $^0/_0$	Pâte de bois $^0/_0$	Coton $^0/_0$
1 partie pâte de bois 2 parties coton	4,573	31,6	68,4	32,5 [2]	67,5
1 » 1 »	6,351	48,1	51,9	48,6	51,4
1 » 1/2 »	8,333	64,9	35,1	66,1	33,9

moins sûres. Cependant on peut dire que les papiers pour journaux, préparés avec de la pâte de bois et de la cellulose au sulfite en général renferment ordinairement 80 $^0/_0$ de pâte de bois.

Si l'on a trouvé 10 $^0/_0$ de pentosanes dans le papier supposé sec et exempt de cendres, on aura :

$$\frac{(10-7)\,100}{12-7} = \frac{300}{5} \begin{cases} 60\ ^0/_0 \text{ de pâte bois} \\ 40\ ^0/_0 \text{ de cellulose au sulfite,} \end{cases}$$

avec 11 $^0/_0$ de pentosanes on aura :

$$\frac{(11-7)\,100}{12-7} = \frac{400}{5} \begin{cases} 80\ ^0/_0 \text{ de pâte de bois} \\ 20\ ^0/_0 \text{ de cellulose.} \end{cases}$$

(1) Benedikt et Bamberger arrivent à des conclusions analogues d'après leur indice de méthyle de la pâte de bois.

(2) Les teneurs en substance sèche exempte de cendres n'étant pas les mêmes pour les deux composés, le rapport de la pâte de bois au coton n'est pas exactement connu. 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1.

(3) Calcul :

$$\frac{(4{,}573-1)\,100}{12-1} = \frac{357{,}3}{1} = 32{,}5\ ^0/_0 \text{ de pâte de bois.}$$

VARIA

Sur l'analyse de la colle forte et de la gélatine.

Par **M. A. Muller.**

Les méthodes chimiques d'analyse de la colle reposent, soit sur la détermination de la teneur en glutine, soit sur la détermination de la teneur en matières étrangères.

A ce dernier groupe appartiennent les procédés suivants :

Pour établir la valeur d'une colle, Kissling (1) se base sur la quantité d'eau, d'acides, de matières étrangères et de cendres qu'elle renferme et aussi sur ses propriétés physiques, odeur et rapidité de dessication.

D'après la méthode de Stelling (2), on dissout un poids donné de colle dans l'eau, et on précipite la glutine par l'alcool ; le filtratum est évaporé et le résidu, qui consiste surtout en « produits organiques de décomposition », est pesé. Ce poids permet de conclure à la quantité de la colle.

D'après Fahrion (3), on détermine les proportions d'eau, de cendres, de produits non saponifiables, d'acides gras et d'oxacides solides et liquides. On déduit, par différence, la quantité de matières protéiques.

Les méthodes du premier groupe — détermination de la teneur en glutine — sont basées sur deux principes différents :

On peut d'abord admettre que la glutine pure renferme une proportion constante et déterminée d'azote et l'on détermine la teneur en azote de la gélatine. Multipliant cette teneur par un facteur constant, on obtient la glutine C'est ainsi que Noffat (4) calcine la colle en présence de chaux sodée et termine par une méthode volumétrique l'ammoniaque formée. Woy (5) préfère employer la méthode de Kjeldahl pour doser l'azote.

Le second fait sur lequel s'appuient une série de méthodes est la précipitation de la glutine par le tannin. On admet qu'une même quantité de glutine est toujours précipitée par la même quantité de tannin. Graeger (6) filtre et pèse le tannate de glutine obtenu à partir d'une quantité déterminée de gélatine ; de ce poids, il conclut à la quantité de glutine. Risler-Beurat (7) titre la solution de colle avec une solution de tannin, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité ; on établit le titre de la solution de tannin, en opérant de même sur une solution de colle de poisson. Jean (8) ajoute à la solution de gélatine un excès de solution de tannin, filtre et contre-titre à l'iode. Le titre de la solution de tannin est aussi établi au moyen d'une solution d'iode.

Le plus souvent, on objecte aux méthodes chimiques d'essai de la colle qu'elles reposent sur une base inexacte.

Lorsqu'on détermine la proportion d'azote, il se peut que des substances azotées, autres que la glutine faussent les résultats.

Weidenbusch (9) a montré que le tannin et la glutine ne se combinent pas toujours en proportions constantes.

Cependant, il est clair que le titre en azote des impuretés, ne peut influencer d'une façon notable, les résultats. De même, comme nous le prouverons plus loin, on peut, en choisissant les facteurs convenables et opérant toujours dans les mêmes conditions, obtenir un rapport constant entre le tannin et la glutine. L'essai chimique sera donc avantageux, d'autant plus qu'il est rapide, alors que les méthodes physiques sont longues et ennuyeuses et ne fournissent des résultats comparables, que lorsqu'elles sont effectuées avec beaucoup de soin et avec un appareil convenable (10).

Nous avons essayé de modifier comme il suit, la précipitation au tannin. On précipite une solution de gélatine à teneur déterminée avec un excès de solution de tannin. Le titre de cette solution est déterminé oxydimétriquement. Dans le filtratum de la précipitation de la colle, on détermine le tannin par la même méthode. On tient compte des composants étrangers qui pourraient être oxydés par le permanganate, en faisant un essai parallèle dans lequel on précipite l'excès de tannin par de la poudre de cuir et on titre le filtratum au permanganate.

Sur ces bases, on calcule, par différence, la quantité de tannin correspondant à la glutine.

Nos essais nous ont prouvé que la méthode de Schroeder-Löwenthal, qui titre l'excès de tannin à froid avec le permanganate en employant le carmin d'indigo comme indicateur, n'est pas applicable à notre cas. La raison en est que la solution de tannin à titrer est très diluée et qu'il n'existe pas une proportionnalité absolue entre le permanganate détruit et le tannin,

Par contre, la méthode de Gauttier (11), modifiée par Schroeder et Paessler (12), peut s'employer avec succès.

Nous avons donc effectué les essais préliminaires suivants :

On a dissous 5 grammes de tannin pur dans un litre d'eau, puis on a préparé une solution à 3,997 gr. de permanganate de potasse par litre. D'après Schroeder et Paessler, 1 centimètre cube de

(1) *Chem. Ztg.*, **16**, 1316, **18**, 839, **20**, 698, **21**. 691. — (2) *Ibid.*, **20**, 461. — (3) *Zeits. f. angew. Chem.*, **1895**, 531. — (4) *Chem. News.*, **1267**, 21. *Jahresb. f. ch. Tech.*, **1867**, 672. — (5) Z. *Offentf. Ch.*, **4**, 755. — (6) *Polyt. J.*, **126**, 124. — (7) *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, **30**, 263. — (8) *Rev. internat. des falsif.*, **10**, 25. *Zeits J. angew. Ch.*, **1898**, 255. — (9) *Polyt. J.*, **152**, 204. — (10) Cf. *Woy, loc. cit.* — (11) *Zeits. f. angew. Chemie*, **1889**, 577. — (2) *Dinglers Polyt., Jo*, 277, n° 8. Z. *f. anal. Ch.*, **29**, 698.

cette dernière solution équivaut à 1 milligramme de tannin (en présence de 0,5 cc. d'acide sulfurique dilué au cinquième). Ensuite, on prépara une solution d'acide oxalique à 7,9686 gr. par litre, équivalente à la solution de permanganate.

On détermina alors le titre de la solution de tannin : on additionne 5 centimètres cubes de cette solution de 20 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1/5), on chauffe à l'ébullition et on ajoute la solution de permanganate, jusqu'à ce qu'il se forme un épais précipité brun. On ajoute alors de l'acide oxalique, jusqu'à ce que le liquide soit incolore, puis on contre-titre au permanganate.

10 centimètres cubes de la solution de tannin furent ensuite traités par 2 grammes de poudre de cuir ; au bout de 18 heures, on filtra et on titra au permanganate 5 centimètres cubes du filtratum.

5 centimètres cubes de la solution de tannin équivalaient au début à 22,35 cc. de permanganate ; après traitement au cuir à 1,6 cc., 1 centimètre cube de la solution de tannin équivalait donc à 4,15 cc. de permanganate et renfermait, par conséquent, 0,00415 gr. de tannin.

Essai A. — 16,430 gr. de « Golddrückgelatine » qu'on laissa préalablement gonfler dans l'eau furent dissous à chaud dans 500 centimètres cubes d'eau. On dilua à 100 centimètres cubes, 50 centimètres cubes de cette solution et à 200 centimètres cubes 50 autres centimètres cubes du même liquide. On employa pour chaque analyse 10 centimètres cubes de ces trois solutions.

a) Solution concentrée. On a traité 2 échantillons de 10 centimètres cubes avec 45 centimètres cubes de tannin, puis avec 2 centimètres cubes de solution d'alun à 5 % et on a filtré. Après addition d'acide sulfurique, l'un des filtratum fut traité directement par le permanganate ; le second fut additionné de 2 grammes de poudre de cuir, abandonné au repos pendant 18 heures, filtré et titré au permanganate.

Le premier filtratum nécessita 34,4 cc. de permanganate, le second 23,6 cc.

On déduit donc que la quantité de tannin qui s'est combinée à la glutine était la suivante :

45 centimètres cubes de solution de tannin = 4,15 × 45 =	186,75	centimètres cubes de permanganate		
Les composés oxydables ont consommé	23,6	»	»	»
	210,35	»	»	»
L'excès de tannin a nécessité	34,4	»	»	»
Permanganate correspondant au tannin combiné	175,95	»	»	»

La quantité de tannin équivalente à la glutine est donc 0,17595 gr.

b) Solution diluée 1 : 2. Après addition de 25 centimètres cubes de solution de tannin, le filtratum a nécessité 28,6 cc. de permanganate ; après traitement à la poudre de cuir, 13,0 cc.

La quantité de tannin combinée à la glutine est donc de 0,08815 gr.

c) Solution diluée 1 : 4. Après addition de 15 centimètres cubes de tannin, le filtratum a nécessité 25,7 cc. de permanganate ; après traitement à la poudre de cuir 7,3 cc.

d) La quantité de tannin combinée est donc de 0,04385 gr.

Si nous calculons les quantités de glutine correspondant à ces quantités de tannin, en admettant, d'après Jean (*loc. cit.*), que 100 parties de tannin précipitent 88,5 p. de glutine, nous obtenons les résultats suivants :

a) 0,15572 gr. de glutine ; glutine % de gélatine 47,39
b) 0,07801 » » » » » 47,48
c) 0,03881 » » » » » 47,24

Essai B. — On a dissous comme précédemment 9,3455 gr. de la même gélatine dans 500 centimètres cubes d'eau ; on a préparé une seconde solution en diluant ce premier liquide avec son volume d'eau.

a) Solution concentrée. Après addition de 25 centimètres cubes de solution de tannin à 10 centimètres cubes de solution, le filtratum a nécessité 16,25 cc. de permanganate ; après traitement à la poudre de cuir, 12,6 cc. Tannin combiné 0,1001 gr.

b) Solution diluée 1 : 2. Après addition de 15 centimètres cubes de solution de tannin à 10 centimètres cubes de solution, le filtratum a nécessité 19,5 cc. de permanganate ; après traitement à la poudre de cuir, 7,0 cc. Tannin combiné 0,04975 gr.

Un calcul identique au précédent donne :

a) 0,08859 gr. de glutine ; glutine % de gélatine 47,40
b) 0,044028 » » » » » 47,14

Comme on le voit, les résultats des mesures isolées concordent très suffisamment ; mais ils sont notablement trop faibles. Cela ne peut provenir que du fait que le rapport tannin : glutine, indiqué par Jean est trop faible. Il fallait donc, en premier lieu, déterminer exactement ce rapport.

Les valeurs indiquées par les divers auteurs sont assez variables : Graeger (1) dit que 42,74 p. de glutine sont précipitées par 57,26 p. de tannin. D'après une note de Schneider (2) sur la méthode de Risler-Beurat, 1 gramme de tannin précipite 1,18 gr. de colle de poisson. Mudler (3) indique qu'on trouve des rapports différents suivant que l'on verse la solution de tannin dans l'émulsion gélatineuse ou qu'on opère inversement. Dans le premier cas, 100 parties de gélatine équivalent à 85 parties de tannin ; dans le second, 100 parties de gélatine équivalent à 134-136 parties de tannin. D'après Boettinger (4) le tannate de glutine formé suivant l'un ou l'autre mode renferme 34 % de tannin. Jean, enfin, admet que 100 parties de tannin précipitent 88,5 p. de glutine.

Les essais que nous avons entrepris en précipitant par un excès de gélatine un poids donné de tannin et en pesant le précipité obtenu, suivant le procédé de Graeger, n'ont pas donné de résultats.

(1) *Loc. cit.*
(2) *Jahresb. f. Chem. Techn.*, **1860**, 537.
(3) *Vers. einer allg. phys. Chem.*, tome VIII, p. 330.
(4) *Ann.*, **24**, 227.

Nous avons donc opéré comme il suit : Nous avons déterminé, dans une même gélatine, la teneur en glutine par un dosage d'azote et d'autre part par notre méthode de dosage précédemment indiquée. Le rapport entre la teneur en glutine et la quantité de tannin combiné donne le facteur cherché.

Pour ces déterminations, nous avons employé une solution de tannin préparée de la façon que nous avons décrite et renfermant 0,004026 gr. de tannin par centimètre cube.

On laissait gonfler dans l'eau froide 10 grammes de la gélatine à étudier, on dissolvait en chauffant et on complétait le volume à 500 centimètres cubes.

On dosait l'azote dans 10 centimètres cubes de solution, par la méthode de Kjeldahl, modifiée par Woy (1) et l'on calculait la glutine, sachant que ce composé renferme 18,4 % d'azote (2).

Avec deux autres échantillons de 10 centimètres cubes, on déterminait la quantité de tannin entrant en combinaison en opérant de la façon suivante :

On verse l'émulsion dans un verre à précipités, on dilue au volume double avec de l'eau, puis on ajoute un excès de solution de tannin.

On ajoute encore 20 centimètres cubes d'une solution d'alun à 5 %, on laisse reposer 1 minute, on porte au bain-marie pendant 1 minute en agitant vivement. On filtre alors le précipité qui se dépose facilement et on le lave avec de l'eau à 30°.

Jean recommande de faciliter la séparation du précipité de tannate par addition de bicarbonate de soude et de sel marin, on filtre ensuite à la trompe. Ces précautions ne sont pas nécessaires avec le mode opératoire que nous indiquons.

D'autre part, il est nécessaire de suivre exactement notre méthode, sans quoi le rapport du tannin à la glutine, ne peut plus être considéré comme constant.

Les filtratum obtenus furent traités au permanganate sans et avec addition préalable de poudre de cuir. On a déduit de ces données les quantités de tannin combiné.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

Numéros	Sorte de gélatine	c.c. H^2SO^4 N/10 employés pour la détermination de N	Glutine correspondante (gr.)	Cent. c. de tannin ajoutés	cent. cubes $KMnO^4$ employés: avant traitement à la poudre de cuir	après traitement à la poudre de cuir	Tannin combiné (gr.)	100 parties de tannin précipitant p. de glutine	Facteur moyen
1	Colle de poisson, sorte *a*.	20,0	0.15217		29,6	13,7	0,10488	145,09	
2	» » , » *b*.	20,2	0,15370		29,1	14,6	0,10628	144.61	
3	Golddrück gélatine. . .	19,8	0,15065		29,3	16,5	0,10798	139,51	
4	Gélatine 1re qualité . .	19,6	0,14913		30,9	17,0	0,10688	139,53	
5	» » . .	19,2	0,14608	30	36,4	20,6	0,10498	139,15	
6	» 2e qualité . .	18,95	0,14418		43,8	26,6	0,10358	139,20	
7	Colle gélatine	18,4	0,14000		46,1	25,8	0,10048	139,32	
8	Colle de cuir 1re qualité.	18,6	0,14152		45,8	26,6	0,10158	139,31	
9	Colle de Cologne . . .	18,2	0,13851		45,8	24,5	0,09948	139,23	139,1
10	Colle d'os 1re qualité *a* .	17,7	0,13467		26,05	22,2	0,09680	139.12	
11	» » » *b* .	17,8	0.135435		26,3	23,0	0,09735	139,11	
12	» » 2e qualité *a* .	17,5	0,13316		30,1	25,2	0,09575	139,07	
13	» » » *b* .	17,3	0,13163	25	32,2	26,45	0,09490	138,70	
14	» russe	16,65	0,12668		35,5	26,05	0,09120	138,90	
15	» d'os 3e qualité . .	16,9	0,12859		35,3	27,3	0,09265	138,79	

Le facteur de précipitation n'est donc pas le même pour la colle de poisson et pour les diverses gélatines. Pour ces dernières, il n'est pas absolument constant.

Nous avons calculé la teneur en glutine pour trois des gélatines étudiées, en employant une fois le facteur moyen, une fois le facteur expérimental adéquat à la gélatine en cause, cela afin de démontrer qu'elle est l'erreur que l'on commet en employant ce facteur moyen :

N° 7. Colle gélatine. Facteur 139,32 . . . . . . 70,00 % de gélatine
N° 7. » » . Facteur moyen . . . . . . 69,89 » »
N° 10. Gélatine d'os. » 139,12 . . . . . . 67,33 » »
N° 10. » » . » moyen . . . . . . 67,32 » »
N° 13. » » . » 138,70 . . . . . . 65,82 » »
N° 13. » » . » moyen . . . . . . 66,00 » »

Les erreurs commises sont donc sans importance avec les gélatines ordinaires. Et l'on peut, dans les conditions que nous avons établies, considérer ce facteur moyen comme constant.

Nous avons, en outre, étudié l'influence de l'absorption du tannin par le papier à filtrer (3).

Dans ce but, on fit plusieurs essais comparatifs, en employant, dans l'analyse d'une émulsion, une fois un filtre en papier, une fois un filtre en amiante. Nous avons obtenu les résultats suivants :

10 centimètres cubes de solution de gélatine N° 7 ; 30 centimètres cubes de solution de tannin.

a) Filtre en papier ; précipité lavé à l'eau froide ; le filtratum nécessite 45,5 c. c. $KMnO^4$
b) » » ; » » » à 30° ; » » 46,1 » »
c) » amiante ; » » » froide ; » » 46,2 » »
d) » » ; » » » à 40° ; » » 46,2 » »

(1) *Loc. cit.* — (2) Mulder. — *Ann.*, **46**, 205. *Gondoever Ann.*, 45, 62. — (3) Sdhroeder-Paessler, *loc. cit.*

Après traitement à la poudre de cuir, le filtratum nécessitait 25,8 cc. $KMnO^4$.

En employant le facteur moyen, on trouve donc les quantités suivantes de glutine : *a)* 70,30 %; *b)* 69 89 % ; *c)* 69,81 % ; *d)* 69,81 %.

L'emploi de filtres en papier est donc sans influence sur l'exactitude du résultat, si l'on lave bien le précipité avec de l'eau à 30°. Il ne faut cependant pas employer de l'eau plus chaude, sans quoi le précipité se résout en masses fondues qui peuvent facilement retenir un peu de tannin.

En tenant compte des données que nous venons d'établir, on effectuera donc comme il suit, le dosage de la glutine dans les colles :

On prépare d'abord les solutions suivantes :

1° Solution de $KMnO^4$ à 5,7469 gr. au litre.

2° Solution d'acide oxalique à 11,4573 gr. $(CO^2H)^2.2H^2O$, équivalente à la solution de permanganate.

3° Solution de tannin, en dissolvant 5 grammes de tannin dans un litre d'eau.

4° Solution à 5 % d'alun, exempte de composés oxydables.

On détermine alors le litre exact de la solution de tannin. A 5 centimètres cubes de celle-ci, on ajoute 12 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1 : 5) et on porte à l'ébullition. On ajoute alors du permanganate jusqu'à ce qu'il se forme un précipité dense, brun, ne disparaissant pas au bout d'une minute. On ajoute encore 2 centimètres cubes de permanganate, on cesse de chauffer, on additionne d'acide oxalique, jusqu'à ce que la solution soit incolore et limpide et on contre-titre au permanganate [1].

On traite ensuite 5 centimètres cubes de solution de tannin par 2 grammes de poudre de cuir, pendant 18 heures, en agitant fréquemment. On filtre, lave à l'eau froide et titre le filtratum au permanganate.

Le titre de la solution de tannin est donné par la différence de ces deux titrations au permanganate.

Supposons que 5 centimètres cubes de tannin équivalent à 15,3 cc. de permanganate et, après traitement à la poudre de cuir à 1,2 cc. de permanganate.

$$1 \text{ centimètre cube de tannin} = \frac{15,3 - 1,2}{5} = 2,82 \text{ c. c. de permanganate.}$$

Pour effectuer la détermination de la glutine, on pèse 10,00 gr. de la gélatine à analyser, on les laisse tremper une nuit dans un peu d'eau, on dissout au bain-marie et on porte le volume à 500 centimètres cubes à 30°. On prélève 3 échantillons de 10 centimètres cubes chacun, que l'on verse dans 3 verres à précipités. On y laisse couler 30 centimètres cubes (s'il s'agit de gélatines) à 25 centimètres cubes (s'il s'agit de colles d'os) de solution de tannin, puis 20 centimètres cubes de solution d'alun, en opérant comme il a été dit précédemment.

S'il se produit un trouble dans le filtratum, c'est que l'on n'a pas ajouté assez de tannin. Dans ce cas, il vaut mieux recommencer l'expérience avec une plus forte quantité de tannin, plutôt que d'en rajouter directement dans l'échantillon en expérience.

Une fois le précipité déposé, on filtre, on lave le précipité avec de l'eau à 30°, on réunit le filtratum le filtratum dans un flacon et, une fois qu'il est complètement refroidi, on l'additionne de 2 grammes de poudre de cuir, on le laisse alors de coté. (Il est évident qu'il faut s'assurer que la poudre ne renferme pas de substance oxydable par le permanganate.)

Les deux autres filtratums sont reçus dans deux ballons. L'un est titré au permanganate, comme nous l'avons indiqué, avec addition de 20 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1 : 5) L'autre est additionné de 3 centimètres cubes d'acide sulfurique pour 5 centimètres cubes de permanganate obtenu dans le premier essai et titré ; ce dernier résultat est admis comme juste.

L'échantillon traité par la poudre de cuir est filtré au bout de 18 heures, le précipité lavé à l'eau froide et le filtratum additionné de la quantité d'acide employée pour le second essai, porté à l'ébullition et titré comme l'échantillon direct.

Le calcul est simple, si l'on a employé exactement 10 grammes de substance et une solution à 5,7469 gr. $KMnO^4$ au litre.

$$1 \text{ c. c. } KMnO^4 = 0,002 \text{ gr. de glutine.}$$

Si l'on a employé 10 centimètres cubes de solution de gélatine, 30 centimètres cubes de solution de tannin dont 1 centimètre cube vaille 2,82 cc. de permanganate, 19,50 cc. $KMnO^4$ pour le filtratum et 10,2 cc. $KMnO^4$ pour le filtratum traité par la poudre de cuir, le calcul est le suivant :

30 centimètres cubes de tannin = 30 × 2,82	=	84,6	c. c.	$KMnO^4$	
	+	12,2	»	»	
		94,8	»	»	
	—	19,5	»	»	
		75,3	»	»	employés

Cela correspond à 2 × 75,3 mgr. de glutine contenue dans 200 milligrammes de colle. La teneur en glutine est de 75,3 %.

1 centimètre cube de permanganate correspond donc, dans les conditions que nous avons établies, à à 1 % de glutine.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 14 avril. — Sur certaines surfaces algébriques pour lesquelles les intégrales de différentielles totales se ramènent à des combinaisons algébrico-logarithmiques par M. E. Picard.

— Sur la discussion et l'intégration des équations différentielles du second ordre à coefficients constants. Note de M. E. Vallier.

— Dédoublement catalytique des alcools par des métaux divisés. Alcools primaires forméniques. Note de MM. P. Sabatier et J. B. Sanderens.

Il résulte de cette note que le cuivre réduit est de beaucoup préférable au nickel, au cobalt et au platine, pour réaliser pratiquement le dédoublement des alcools primaires forméniques en hydrogène et aldéhydes correspondants. Son emploi constitue en réalité une méthode avantageuse de préparation de ces derniers; la seule difficulté pratique qu'on y rencontre est la condensation des aldéhydes quand ils sont très volatils, parce que l'hydrogène dégagé en entraîne une petite quantité. Pour rendre celle-ci peu importante, il est nécessaire d'opérer la condensation à température aussi basse que possible.

— Sons émis par le sable en mouvement Note de M. Lortet.

Le grand temple d'Abou-Sembel en Nubie est séparé de son voisin le petit temple dédié à la reine Nephertari par une coulée de sable très fin descendant du plateau supérieur, haut de 60 mètres au dessus du niveau du Nil. Immédiatement au nord du petit temple, un autre ravin, rempli de sable très fin aussi descend en entonnoir borné au nord et au sud par deux crêtes rocheuses. La pente en est très raide et lorsqu'on la descend, on enfonce dans le sable jusqu'à mi-jambe, et quand on est arrivé à mi-chemin entre la crête supérieure et le Nil, on entend petit à petit un grondement sonore se produire sous les pieds dans la masse sableuse mise en mouvement. Ce bruit ressemble à celui que produirait un train éloigné, ou peut-être plus exactement à celui d'une dynamo en activité, en même temps on sent très bien que les jambes et les pieds sont secoués par une trépidation légère. Le son émis persiste pendant plusieurs minutes quand bien même on reste immobile. Quelle est la cause de ce phénomène? C'est ce qu'une étude approfondie seule pourra permettre de découvrir.

— M. Ch. André annonce que malgré les conditions assez défavorables, l'observation de l'éclipse de lune des 11-12 avril, à l'observatoire de Lyon a permis d'obtenir les époques de neuf immersions et de dix émersions d'étoiles ainsi qu'un ensemble de mesures sur une appulse dont les conditions paraissent devoir être favorables au calcul.

— M. Albert Gaudry fait hommage à l'Académie d'un petit opuscule qu'il vient de publier sous le titre : Contribution à l'histoire des hommes fossiles.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance, un volume adressé par M. Bernard Renault et portant pour titre : « Société d'Histoire naturelle d'Autun, cinquième Bulletin.

— Sur la projection de la matière autour de l'étincelle électrique. Note de M. Semenov.

Les gaz et les vapeurs, traversés par une étincelle, sont projetés autour de celle-ci dans toutes les directions, grâce à l'élévation brusque de température. Les vapeurs qui se produisent sur les deux électrodes, au lieu de se diriger sur l'électrode opposée, sont entraînées par la flamme si bien que la région médiane de l'étincelle en demeure complètement dépourvue : on peut conclure de ces faits que le transport de la matière par l'étincelle n'est pas une condition essentielle de la décharge électrique. Ce transport n'est qu'un phènomène secondaire.

— Action des corps radioactifs sur la conductibilité électrique du sélénium. Note de M. Edmond Van Aubel.

Les corps radioactifs agissent sur le sélénium, comme la lumière ou les radiations de Röntgen, mais leur influence se fait sentir beaucoup plus lentement; le peroxyde d'hydrogène et l'essence de térébenthine semblent aussi émettre des rayons.

— Sur le dichroïsme magnétique et électrique des liquides. Note de M. Meslin.

— Contributions expérimentales à la physiologie de la mort. Note de MM. Vaschide et Vurpas.

— Sur les principales légumineuses alimentaires des colonies françaises. Note de M. Balloud.

	Arachide		Cazan		Doliques		Phaseolus lunatus	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Eau	4,86	8,00	8,50	14,20	7,00	13,20	9,80	12,40
Matières azotées	20,19	30,27	16,10	21,98	19,88	24,03	17,36	18,89
» grasses	40,75	50,50	1,15	1,75	0,65	1,95	0,55	1,25
» amylacées	8,33	21,11	53,73	62,70	53,37	61,55	58,50	62,76
Cellulose	1,85	5,15	5,25	7,65	2,35	7,55	3,10	5,85
Cendres	2,20	4,20	4,00	6,15	2,70	4,90	2,70	4,00
Poids moyen de 100 graines gr.	28,00	60,00	8,54	16,24	4,60	31,20	29,76	111,00

	Phaseolus mungo		Phaseolus vulgaris		Soja		Voandzou	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Eau	9,40	13,00	8,50	14,60	10,00	11,30	11,30	13,20
Matières azotées	21,36	27,02	16,11	24,77	34,85	38,41	16,84	19,32
» grasses	0,92	1,40	0,80	1,75	12,95	14,80	6,15	7,50
» amylacées	54,99	57,19	53,15	63,23	26,74	32,11	55,42	58,66
Cellulose	3,10	5,85	1,80	6,00	3,60	6,20	3,15	4,15
Cendres	3,40	4,50	2,80	5,60	4,35	5,20	3,10	3,70
Poids moyen de 100 graines gr.	2,65	11,30	11,80	134,00	5,60	11,23	43,40	80,00

Séance du 20 avril. — Statistique des petites planètes. Distribution des éléments en prenant la distance aphélie comme argument. Note de M. Callandreau.

— Sur la spirillose des Bovidés. Note de M. A. Laveran.

On ne connaissait jusqu'ici que deux maladies produites par des spirilles : la fièvre à rechutes produites par le *Spirillum Obermeieri* (maladie particulière à l'homme et inoculable seulement au singe) et la Spirillose des oies produites par le *Sp. Anserinum* Sakharoff. Le spirille des Bovidés d'Afrique constitue évidemment une espèce nouvelle à laquelle M. Laveran donne le nom de M. Theiler qui l'a découverte : *Sp. Theileri*.

— Sur l'intégration des équations différentielles du second ordre à coefficients constants. Note de M. E. Vallier.

— Chaleurs spécifiques et chaleur de volatilisation ou de fusion de l'aniline et de quelques autres composés organiques. Note de M. de Forcrand.

On doit admettre pour l'aniline les valeurs suivantes :

Chaleur spécifique à l'état liquide	Cl	0,4838 vers 0°.	
» » » solide	Cs	0,2230 vers — 15°.	
Chaleur de solidification ou de fusion pour 1 gramme	s	0,0399 cal.	vers à — 7°,03.
Chaleur de solidification ou de fusion moléculaire	S	3,711 »	

— *Commissions diverses : Prix Francœur pour* 1903. — MM. Poincaré, E. Picard, Appell, Jordan, Darboux.

Prix Poncelet pour 1903. — MM. Poincaré, Darboux, Appell, E. Picard, Jordan.

Prix extraordinaire de six mille francs. — MM. Guyon, Maurice Lévy, de Bussy, Hatt, Bouquet de la Grye.

Prix Montyon (Mécanique). — MM. Maurice Lévy, Sarreau, Boussinesq, Léauté, Sebert.

Prix Plumey pour 1903. — MM. M. Lévy, de Bussy, Guyou, Sébert, Léauté.

Prix Fourneyron pour 1903. — MM. M. Lévy, Sarrau, Léauté, Sébert, Boussinesq.

Prix Pierre Guzman pour 1903. — MM. Lœwy, Callandreau, Wolf, Radau, Janssen.

Prix Lalande pour 1903. — MM. Lœwy, Callandreau, Deslandres, Wolf, Radau.

Prix Valz pour 1903. — MM. Lœwy, Wolf, Callandreau, Radau, Janssen.

— M. C. Jordan présente un exemplaire des « Icones » de M. Alexis Jordan, ouvrage en partie posthume qui vient d'être édité par ses soins.

— Observation photographique de l'éclipse de Lune du 11 avril 1903 ; à l'observatoire de Toulouse. Note de M. Montangerand.

— Observation de l'éclipse de Lune des 11-12 avril 1903. Note de M. Mailhat.

— Sur la nouvelle transformation des surfaces à courbure constante de M. Guichard. Note de M. Tzitzéica.

— Une nouvelle généralisation du théorème de M. Picard sur les fonctions entières. Note de M. Remoundos.

— Recherches sur la convection électrique. Note de MM. Crémieu et Pender.

Des surfaces métalliques chargées, continues ou divisées en secteurs et tournant dans leur propre plan produisent des effets magnétiques dans le sens prévu pour la convection électrique et s'accordent à 10 % près avec l'ordre de grandeur calculé pour la convection. L'interposition d'armatures fixes entre les surfaces mobiles et les appareils de mesure semble n'avoir aucune influence sur les effets magnétiques obtenus.

— Sur l'hystérésis magnétique aux fréquences élevées. Note de MM. Ch. Eug. Guye et B. Herzfeld.

En résumé la puissance consommée par l'hystérésis est bien indépendante de la vitesse avec laquelle le cycle est parcouru. On peut le constater expérimentalement jusqu'aux environs de 1 200 périodes à la seconde, à la condition d'employer des fils de fer suffisamment fins.

— Sur les propriétés magnétiques de l'atmosphère terrestre. Note de M. Nordmann.

L'expérience démontre que les propriétés magnétiques de l'atmosphère ne peuvent avoir que des effets infimes sur le champ magnétique terrestre, et en particulier elles ne peuvent produire qu'une fraction complètement négligeable de la période diurne de l'aiguille aimantée.

— Sur les étincelles électriques. Note de M. Eginitis.

— Séparation électrique des poudres métalliques de la matière inerte et de la partie métallique d'un minerai de sa gangue. Note de M. D. Négreano.

— Sur un galvanomètre enregistreur et un contact tournant, et sur leur emploi au tracé des courbes de courants alternatifs. Note de M. J. Carpentier.

Nature du principe sulfuré de l'eau de la source Bayen à Bagnères de Luchon. Note de M. Garrigou.

L'eau de Bayen, avant son contact avec l'air, contient un sulfhydrate de sulfure.

— Cellulose soluble. Note de M. Léo Vignon.

En agissant à froid sur l'oxycellulose, les solutions aqueuses de potasse régénèrent de la cellulose et dissolvent une cellulose soluble précipitable par l'acide chlorhydrique et les chlorures alcalino-terreux.

— Observations physiologiques et histologiques sur les Géphyriens (dérivés endothéliaux et granules pigmentaires). Note de M. Marcel A. Hérubel.

— Sur l'existence d'un filament axile dans la fibrille conjonctive. Note de M. *Zachariadès*.

— Réaction iodophile des Leucocytes dans les suppurations aseptiques par injection sous-cutanées d'essence de térébenthine. Note de MM. Sabrazès et Muratet.

— M. Pozzi-Escot adresse une note intitulée « Recherches sur les accidents du collage dans l'industrie du papier ».

Séance du 27 avril. — M. Le Président annonce la mort de M. de Bussy, membre de la Section de géographie et navigation, décédé le 24 avril.

— Sur le rayonnement du polonium et sur le rayonnement secondaire qu'il produit. Note de M. M. Becquerel.

Outre les rayons particuliers qui ont été signalés dans le polonium, il existe encore des rayons pénétrants produisant des effets tout à fait semblables à ceux des rayons pénétrants du radium filtrés par une épaisseur notable de métal. Des trois parties distinctes qui constituent le rayonnement du radium il semble donc que le polonium en possède deux et que la partie de nature cathodique soit la seule dont on n'ait pu reconnaître la présence.

— L'éclipse de lune du 11 avril 1903 à l'Observatoire de Marseille. Note de M. Stéphan.

— Observation de l'éclipse partielle de lune du 11 avril 1903 à l'Observatoire de Bordeaux. Note de M. Rayet.

— Dédoublement catalytique des alcools par les métaux divisés : alcools allylique et benzylique, alcools secondaires et tertiaires. Note de MM. P. Sabatier et Senderens.

En résumé, le cuivre réduit transforme les alcools allylique et benzylique en aldéhyde propylique et benzylal. Avec les alcools secondaires on obtient les cétones correspondantes et avec les alcools tertiaires, un carbure éthylénique.

— M. A. Haller présente à l'Académie son rapport sur la classe des produits chimiques à l'exposition de 1900.

— M. Nœther est nommé membre correspondant pour la Section de géométrie en remplacement de M. Fuchs décédé.

— *Commissions diverses : Prix Pontécoulant pour* 1903. — MM. Lœwy, Callandreau, Poincarré, Radau, Wolf.

Prix Hébert pour 1903. — MM. Mascart, Lippmann, Violle, Becquerel. Potier.

Prix Hugues pour 1903. — MM. Mascart, Lippmann, Becquerel. Potier, Moissan.

Prix Gaston Planté. — MM. Mascart, Lippmann, Becquerel, Violle, Potier.

Prix Montyon (Statistique). — MM. Alfred Picard, de Freycinet, Brouardel, Haton de la Goupillière, Laussedat.

Prix Jecker. — MM. Troost, Gautier, Moissan, Ditte, Lemoine, Haller.

Prix Lacaze (Chimie). — MM. Troost, Gautier, Moissan, Ditte, Lemoine, Haller, Berthelot, Schlœsing, Duclaux.

Prix Delesse. — MM. Fouqué, Bertrand, Michel Lévy, de Lapparent, Gaudry.

Prix Gay. — MM. Bouquet de la Grye, Grandidier, Guyon, Bassot, Hatt.

Grand prix des Sciences physiques. — MM Bornet, Guignard, Van Tieghem, Prilleux, Perrier.

— Sur l'observation de l'éclipse de lune du 11 avril 1903. Note de M. Puiseux.

— L'éclipse de lune du 11-12 avril 1903.

— Sur l'amortissement des trépidations du sol. Application au bain de mercure à couche épaisse. Note de Maurice Hamy.

— Calcul de l'heure et de la hauteur de la pleine mer au moyen des constantes harmoniques. Note de M. Rollet de l'Isle.

— Observations du soleil faites à l'Observatoire de Lyon (équatorial Brunner de 0 m. 16) pendant le premier trimestre 1903. Note de M. Guillaume.

— Sur certaines déformations remarquables. Note de M. Drach.

— Sur l'entraînement de la charge dans les expériences de convection électrique. Note de M. Vasilesco-Karpen.

— Sur la cémentation du fer. Note de M. G. Charpy.

La cémentation n'est pas limitée par la solubilité du carbone dans le fer. Elle permet d'obtenir, soit dans des conditions particulières et spécialement à basse température, la transformation du fer en carbure de fer, corps métastable, soit dans les conditions normales, la transformation indéfinie du carbone en graphite par l'intermédiaire d'une quantité limitée de fer.

— Sur la réduction par l'hydrogène de quelques halogènes métalliques, influence de la pression. Note de M. Jouniaux.

L'étude qu'exerce, à une température fixe, la pression sur la formation de l'hydracide a permis de constater que la proportion de cet hydracide formé est, au bout d'un temps de chauffe suffisant pour

qu'on soit assuré de la fixité de l'équilibre, d'autant plus forte que la pression initiale du gaz hydrogène est plus faible. Ce résultat est en harmonie avec la loi du déplacement de l'équilibre par des variations de pression.

— Sur la réduction du chlorate de potassium. Note de M. Tommasi.

— Sur une réaction donnant naissance à des pyrones diphénylées symétriques. Note de M. Fosse.

Cette réaction consiste à traiter, à chaud, les éthers orthophosphoriques des phénols simplement par du carbonate de potassium. Le groupement CO du noyau pyronique est fourni par le carbonate alcalin.

— Influence de la nature du milieu extérieur sur l'acidité végétale. Note de MM. E. Charabot et A. Hébert.

Au début de la végétation, les cendres sont plus alcalines en provenant des organes aériens que provenant des racines. La plante se développant, l'alcalinité des cendres décroît dans les parties aériennes et croît dans les racines pour y devenir finalement plus fortes que dans les organes aériens.

Les sels minéraux ont eu pour effet, d'une manière générale, d'augmenter dans les organes aériens la proportion des acides combinés. Dans les racines, les différences ne sont pas très sensibles.

— Influence des rayons du radium sur les animaux en voie de croissance. Note de M. G. Bohn.

— Sur quelques ferments protéolytiques associés à la présure chez les végétaux. Note de M. Maurice Javillier.

— Sur la production d'acide formique dans la fermentation alcoolique. Note de M. Pierre Thomas.

— M. Bayle adresse pour l'un des concours de prix « Une note sur un régulateur centrifuge industriellement isochrone. »

— M. Léo Vignon adresse une note sur l'influence du cuivre dans l'argenture sur verre.

— M. Emm. Pozzi-Escot adresse une note portant pour titre : « Les peroxydases ».

— M. Vernier adresse une note sur les « Circonstances de la destruction de Saint-Pierre. »

— M. Lascaridès adresse une note sur la « Télépathie. »

— M. Mirinny adresse une note « Sur l'effet lumineux de la longitudinalité des vibrations lumineuses. »

Séance du 4 mai. — Notice sur l'amiral Ernest de Faulque de Jonquiéres, par M. E. Guyou.

L'amiral de Jonquières était né, à Carpentras, le 3 juillet 1820, fut admis en 1835 à l'Ecole navale. Il prit part à de nombreuses campagnes, ce qui ne l'empêcha pas de s'occuper de mathématiques. Aussi, en 1863, obtint-il le Grand Prix des sciences mathématiques pour un mémoire qu'il publia sur la géométrie supérieure. Il publia diverses notes sur la théorie des nombres, sur le dernier théorème de Fermat, sur divers sujets de mécanique ou d'histoire des mathématiques. Il avait été nommé membre de l'Académie, en remplacement de Bréguet, en 1884.

— Des ondes du second ordre par rapport à la vitesse au sein des milieux vitreux, doués de viscosité et affectés de mouvements finis. Note de M. Duhem.

— Sur quelques propriétés physiques du triméthylcarbinol. Note de M. de Forcrand.

On doit adopter pour le triméthylcarbinol, les nombres suivants pour les différentes chaleurs spécifiques :

Chaleur spécifique à l'état liquide	Cl	0,722 de + 25°,45 à + 44°,8.	
» » » solide	Cs	0,560 de — 21°,50 à + 14°.	
Chaleur de solidification pour 1 gramme . .	s	0,020978	à + 25°,45.
» » moléculaire. . . .	S	1,552 cal.	
Chaleur de volatilisation	L	9,426 à + 82°,80.	

Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer combien ces deux derniers nombres sont voisins de ceux que fournit l'eau : S = 1,430 cal. et L = 9,660 cal.

— Sur l'acide glycuronique du sang. Note de MM. R. Lépine et Boulud.

Quelle que soit la conjugaison dans laquelle l'acide glycuronique est engagé, il subit dans le sang de notables variations de quantité alors même que les conditions de l'animal ont peu changé, en apparence. On comprend ses variations si l'on songe que ses origines sont multiples et qu'il est souvent une étape précédant immédiatement la destruction de la molécule du sucre.

— Sur les anciennes lignes de rivage pliocènes et quaternaires sur les côtes françaises de la Méditerranée. Note de M. Ch. Depéret.

On observe sur les côtes françaises de la Méditerranée quatre lignes de rivage distinctes échelonnées à des hauteurs décroissantes.

1° Le rivage du Pliocène ancien à l'altitude de 170-175 mètres.
2° Le rivage du Pliocène récent à l'altitude de 60 mètres.
3° Le rivage du Quaternaire ancien à l'altitude de 25 mètres.
4° Le rivage du Quaternaire récent à l'altitude de 4-5 mètres.

— M. Edmond Perrier présente à l'Académie le sixième fascicule de son Traité de zoologie.

— M. Yves Delage fait hommage à l'Académie d'un exemplaire de la deuxième édition de son livre sur *L'Hérédité et les grands problèmes de Biologie générale.*

— *Commissions diverses : Prix Bordin (Sciences physiques).* — MM. Guignard, Bornet, Van Tieghem, Bonnier, Prillieux.

Prix Demazières. — MM. Bonnet, Guignard, Van Tieghem, Bonnier. Prillieux.

Prix Montagne. — MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Prillieux, Bonnier, Zeiller.

Prix Thore. — MM. Bornet, Guignard, Van Thieghem, Prillieux, Bonnier.

Prix Bigot de Morogues. — MM. Müntz, Schlœsing, Chauveau, Schlœsing fils, Roux.

Prix Savigny. — MM. Perrier, Giard, Bouvier, Delage, Chatin, Grandidier.

Prix Da Gama Machado. — MM. Perrier, Giard, Bouvier, Delage, Chatin.

Prix Montyon (*Médecine et Chirurgie*). — MM. Marey, Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Roux, Brouardel, Labbé.

Prix Barbier. — MM. Bouchard, Lannelongue, Guignard, Laveran, Guyon.

Prix Bréant. — MM. Marey, Bouchard, Lannelongue, Laveran, d'Arsonval.

— M. le Secrétaire perpétuel signale une brochure ayant pour titre : « Bernhard Riemanns gesammelte mathematische Werke, Nachträge herausgegeben von M. Nœther und W. Wirtinger.

Perturbations séculaires. Note de M. J. Mascart.

La période des taches solaires et les variations des températures moyennes annuelles de la Terre. Note de M. Nordmann.

La température terrestre moyenne subit une période sensiblement égale à celle des taches solaires ; l'effet des taches est de diminuer la température terrestre moyenne, c'est-à-dire la courbe qui représente les variations de celle-ci est parallèle à la courbe inversée de la fréquence des taches solaires.

— Sur les lueurs crépusculaires observées à Bordeaux pendant l'hiver 1902-1903. Note de M. Esclangon.

— Sur la fonction Γ et ses analogues. Note de M. Pellet.

— Sur l'approximation des nombres par des nombres rationnels. Note de M. Borel.

— Sur le mouvement relatif de la pièce et de l'outil dans la taille des profils des mécanismes. Note de Kœnigs.

Dynamomètre de transmission donnant directement la puissance en kilogrammètres. Note de MM. Gaiffe et Gunther.

Théorie du dichroïsme magnétique et électrique. Note de M. Meslin.

Les phénomènes de dichroïsme magnétique ou électrique peuvent se résumer en disant que le corps solide n'a pas d'action propre d'une manière absolue, mais que son action est relative au milieu dans lequel il est disséminé. Si l'on ne tient compte que de ce fait, que ne sont actives que les liqueurs contenant en suspension des particules solides et spécialement des cristaux, on constate qu'une liqueur ne devra son activité que si les cristaux obéissent à certaines conditions de forme, de densité, d'indice, etc.

— Répulsion de la lumière anodique par les rayons cathodiques, Note de M. Salles.

— Sur les diaphragmes métalliques. Note de M. André Brochet.

— Sur les composés de chlorure d'aluminium à fonction de ferment. Note de M. G. Gustavson.

Dans l'action du chlorure d'aluminium anhydre sur les chlorures alcooliques en présence du benzène ou ses homologues, on constate la formation d'un composé répondant à la formule $Al^2Cl^6C^8H^{16}$ 6 C^6H^6 ou $Al^2Br^6C^8H^{16}$ 6 C^6H^6 suivant que l'on fait réagir le chlorure ou le bromure d'aluminium avec le bromure ou le chlorure d'éthyle et le benzène. Ces composés se prêtent aux réactions de Friedel et Crafts. Le bromure d'éthyle, par exemple, donne sur le champ avec $Al^2Cl^6C^8H^{16}$ 6 C^6H^6 du gaz bromhydrique et les dérivés substitués du benzène et en même temps il se forme le produit $Al^2Cl^6C^8H^{16}$ que l'on peut faire entrer de nouveau en combinaison avec des carbures et par suite en réaction. On voit surgir dès lors une analogie entre le mode d'action des composés $Al^2Cl^6C^8H^{16}$ d'une part et les ferments non figurés.

— Action de l'acide phosphoreux sur l'érythrite. Note de M. Carré.

L'acide phosphoreux se comporte vis à vis de l'érythrite comme un déshydratant beaucoup moins énergique que l'acide phosphorique. Il donne tout d'abord l'acide érythrophosphoreux $P(OH)^2OC^4H^9O^3$. Il semble que ce composé fixe ensuite une nouvelle molécule d'acide phosphoreux pour donner le corps $P(OH)^2OCH^2$. CHOH. CHOH. CH^2O. $P(OH)^2$. L'action prolongée de la chaleur (150 heures environ) fournit un produit sublimable : l'éther phosphoreux neutre de l'érythran P.OH.O.C^4H^6O, résultant de l'action des deux oxhydriles phosphoreux sur les deux fonctions alcools secondaires de l'érythran. Ce composé est immédiatement décomposé par l'eau pour donner l'éther phosphoreux acide de l'érythran $P(OH)^2OC^4H^7O^2$ dans lequel un seul oxhydrile phosphoreux est combiné. L'acide érythrophosphoreux, et l'éther phosphoreux acide de l'érythran sont très instables et n'ont pu être isolés de leurs sels.

— Contribution à l'étude des acides organiques. Note de MM. Œchsner de Coninck et Raynaud.

Dans cette note les auteurs étudient la stabilité relative des acides formant les premiers termes de la série forménique et le mécanisme de la décomposition des acides benzoïque et phtalique.

— Sur la chaleur de formation de quelques composés du baryum. Note de M. Guntz.

— Sur les chlorures de chlorocinnamylidène et du bromocinnamylidène. Note de MM. Charon et Dugoujon.

Il résulte de cette note qu'il y a parallélisme complet entre le caractère non saturé de la molécule et la stabilité du groupement $CHCl^2$ voisin de la double liaison. Le chlore et le brome rattachés à un des carbones de la double liaison annihilent partiellement pour le chlore, entièrement pour le brome, cette double liaison. Elle existe toujours d'après la formule, mais en fait le dérivé bromé se comporte comme un corps saturé, et ce dérivé chloré a perdu une partie de son énergie de réaction par la double liaison.

— Transformation des éthers diphénylcarboniques et monophénylsalicyliques. Note de M. Fosse.

Les diphénylcarbonates chauffés avec du carbonate neutre de sodium subissent une réaction qui donne naissance à du phénoxybenzoate de phényle qui a du prendre naissance aux dépens du salicylate de phényle qui se serait formé pendant la réaction. Du reste le salicylate de phényle traité directement par le carbonate de sodium donne de l'acide phénoxybenzoïque. Enfin cet acide phénoxorthobenzoïque peut être décomposé en diphénopyrone.

— Sur un nouveau phénol diiodé. Note de M. P. Brenans.

Le nouveau phénol diiodé a été obtenu en partant du diazo de la nitraniline monoiodée 1 : 4 : 2 que l'on a transformée en nitrobenzène diiodé lequel a été transformé en nitraniline diiodée dont le diazo a donné le phénol diodé 1 : 3 : 4.

— Sur de nouvelles bases dérivées des pentoses. Note de M. E. Roux.

Dans cette note se trouvent décrites de nouvelles bases l'arabinamine et la xylamine dérivées de l'arabinose et du xylose.

L'arabinamine est une base énergique fusible vers 98-99° très soluble dans l'eau, son pouvoir rotatoire α_D en solution aqueuse à 5 °/₀ est égal à — 4°,58 sans multirotation.

La xylamine est un sirop épais caustique et sucré, très soluble dans l'eau, son pouvoir rotatoire α_D = — 8°,5 pour solution aqueuse à 5 °/₀.

— Action des alcalis sur la glycérine. Application de la réaction au dosage de la glycérine. Note de M. Buisine.

On obtient par l'action de la chaux potassée sur la glycérine trois réactions suivant que l'on opère à 220-250° — 250-280° — 280-320°. Il se dégage de l'hydrogène pur.

Entre 220-250° 1 gramme de glycérine donne environ 480 centimètres cubes d'hydrogène
» 250-280° » » » » 600 » » »
» 280-320° » » » » 710 » » »

Cette réaction peut s'appliquer au dosage de la glycérine.

— Sur l'existence de l'arsenic dans l'œuf de la poule. Note de M. Bertrand.

— Influence des rayons du radium sur les œufs vierges et fécondés et sur les premiers stades du développement. Note de M. G. Bohn.

— Sur la formation du pigment mélanique dans les tumeurs du cheval. Note de M. C. Gessard.

— Loi de l'action de la trypsine sur la gélatine. Note de MM. Victor Henri et Larguier des Bancels.

— Croissance en poids de la souris blanche. Note de Mlle Stefanowska.

— Un nouvel appareil secréteur chez les conifères. Note de M. Chauveaud.

— Développement et structure anatomique du tégument chez les gentianacées. Note de M. Paul Guérin.

— Un hygromètre respiratoire. Note de M. Pierre Lesage.

— Germination des spores de truffes, culture et caractères du mycelium truffier. Note de M. Matruchot.

— Sur la faune échinitique du golfe de Suez. Note de M. Fourtau.

— Sur les bassins fermés des Alpes Suisses. Note de MM. Lugeon, Ricklin et Perriraz.

— M. Emile Boulanger demande l'ouverture d'un pli cacheté concernant les premiers résultats de ses recherches sur la culture de la truffe.

— M. Pozzi-Escot adresse une note ayant pour titre : « Quelques remarques sur la nature des diastases.

— M. Ventre-Pacha adresse une note sur une burette et un compte-goutte rationnels pour dosages manganimétriques et autres dosages volumétriques.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 8 avril 1903

Réserves de couleurs azoïques sous bleu d'indigo vapeur, par M. Colli. — M. Bruchmann a répété les essais de M. Colli ; bien que l'addition du sulfate d'aluminium dans la réserve lui paraisse d'une efficacité très douteuse, le rapporteur reconnaît à M Colli le mérite d'avoir, le premier, proposé l'emploi du 3 phénantrol et de l'anilide de l'acide acétylacétique pour obtenir des colorants insolubles sur fibre. Il propose, en conséquence, l'impression au Bulletin de travail de M. Colli, suivi de son rapport.

Celui-ci annule le rapport de M. Ch. Vaucher paru sur cette question.

Le pli cacheté de MM. E. Grimaux et Cloëz, du 1er avril 1902, sur la nitroso-méthyldiphénylamine et ses dérivés, qui a donné lieu à la prise d'un brevet allemand nº 75127 par la Société de Saint-Denis, étant loin d'avoir le développement donné à la question dans d'autres publications.

Rouge turc. Théorie et fabrication. — M. Adolphe Schlieper a résumé, en 1882, ses idées sur la théorie du rouge turc et les procédés mis en œuvre à cette époque dans la maison Schlieper et Baum.

Ce travail fut remis, à l'époque, à M. Jules Persoz qui l'a traduit et a consenti, à l'occasion de l'étude que fait une commission nommée par le comité de chimie sur les antériorités de l'emploi des sulfoléates et sulforicinates, à communiquer cette traduction à la Société industrielle.

Faits consignés dans ce travail. — Dès 1868, on avait introduit dans la maison Schlieper et Baum le procédé écossais pour la fabrication de l'article rose et rouge, obtenu en foulardant, en solution ammoniacale d'acides gras et de résines, le tissu déjà teint en fleur de garance ou garancine et que l'on soumettait ensuite à un vaporisage, suivi de savonnages.

Emploi, pour plaquage avant vaporisage, d'un savon acide dans le but d'obtenir des nuances plus fraîches.

Teinture au large en 2 1/2 à 3 minutes. Qualités particulières du rouge dont l'apparence, au sortir de la teinture, est brun et d'un mauvais aspect. C'est le rouge qui s'avive le plus et est le plus apte à se combiner avec le corps gras. Le rouge qui sert de teinture avec une nuance plus ou moins avivée ne possède plus au même degré ces propriétés.

Théorie. Il faut quatre éléments pour constituer le rouge turc : l'alizarine, l'alumine, la chaux, le

corps gras. Le rouge n'est pas toujours apte à former une combinaison parfaite avec le corps gras. Il peut subir une modification qui lui fait perdre cette propriété, par exemple, lorsqu'on le maintient pendant un certain temps dans l'eau bouillante. Dans ce cas, la molécule, qui était incomplète, adopte un groupement nouveau et stable, tandis qu'au moment où elle sortait de teinture, elle manifestait une affinité marquée pour les corps gras.

Ces groupements sont figurés dans le texte.

Résultats pratiques : teindre, à la température la plus basse possible, dans un bain calcaire d'alizarine — ou bien, teindre en un temps très court à haute température : 3 minutes à 80-90°, ne pas dépasser 90°. Maintenir constante la teneur en chaux. — Refroidir immédiatement après teinture. — Eviter dans le bain de teinture la présence de sel de sodium ou de potassium — 0,2 gr. NaCl dans 3 litres de bain de teinture exercent une action très sensible.

Procédé Schlieper. — Ce procédé a été sommairement décrit (Bulletin 1883) dans le travail qui relate la fabrication de l'enlevage indigo vapeur sur rouge turc.

Le comité remercie vivement M. Ad. Schlieper de la communication du travail de son père et M. Jules Persoz de la traduction qu'il en a faite et qu'il vient de mettre à la disposition de la Société industrielle de Mulhouse.

L'impression de cette note est votée.

Chlorures décolorants. Appareil pour leur production électrolytique. Concours au prix 54; *devise* « Fortschritt ». — M. Georges Jæglé dépose un rapport sur ce procédé qui lui paraît assez simple et, en même temps, rationnel. Toutefois, pour être renseigné sur le prix de revient et la régularité du travail qu'une expérience prolongée seule peut déterminer, il serait bon d'avoir l'avis d'une maison où le procédé est employé. Acceptant ces conclusions, le comité désire l'ouverture confidentielle du pli *Fortschritt* en séance générale, afin que l'on puisse demander à l'inventeur l'adresse de la maison dont l'installation est représentée par une photographie, jointe au travail, sous la désignation : Annexe n° 3.

Poudre minérale d'aspect métallique pour l'impression. Concours au prix; *devise* « Allzeit voran ». — M. Louis Zuber a examiné les qualités de cette poudre qui est un mica. Il résulte des essais d'impression sur papier faits par le rapporteur, et qu'il soumet au comité, que ce produit n'offre, au point de vue de l'éclat métallique, aucune supériorité sur les marques courantes du commerce. — M. Louis Zuber propose, en conséquence, le dépôt du travail aux archives.

Action de l'acide chromique sur l'acide oxalique. — M. Maurice Prud'homme adresse au comité, en réponse aux observations présentées à la dernière séance par M. Freyss, une note dans laquelle il déclare que, comme M. Freyss, il avait songé que l'accélération du pouvoir oxydant de CrO^3 en présence d'acide oxalique s'expliquerait par l'action de CrO^3 sur H^2O^2 naissant, mais qu'il avait renoncé à cette interprétation pour diverses raisons qu'il développe.

Histoire documentaire du XIXe *siècle. Rectifications.* — M. Charles Lauth demande la rectification suivante concernant la murexide :

« Page 331, lignes 13 à 16 : Il est dit que M. Ch. Lauth est arrivé à fixer la murexide sur coton, par teinture sur mordant de plomb. « Le procédé de M Ch. Lauth consistait, non seulement à fixer la *murexide sur un mordant de plomb, mais encore à transformer ce purpurate de plomb en purpurate de* mercure, par un passage en sublimé qui lui donne une couleur beaucoup plus belle.

« L'*Histoire documentaire* attribue cette transformation, à tort, à la maison Dollfus-Mieg. Cette maison s'est bornée à remplacer la *teinture* en murexide sur mordant de plomb par une application, sur tissu, de murexide dissoute dans le nitrate de plomb.

« Page 595. Addition à faire sous forme de note : Murexide. — L'emploi de cette matière. en 1853 et en 1856, a été la première tentative faite dans la voie des colorants artificiels. »

Commerce et industrie du canton de Glaris, de M. Jenny-Trümpy. MM. Ch. Brandt et Félix Weber ont étudié l'ouvrage et donnent leur appréciation dans la note suivante :

La publication de M. Adolphe Jenny-Trümpy, intitulée *Handel und Industrie des Kanton Glarus*, que le comité de chimie nous avait chargé d'examiner, est une œuvre très consciencieuse que nous avons lue avec le plus grand intérêt.

L'auteur y traite, avec la plus grande compétence et une impartialité complète, non seulement de *l'histoire de l'industrie du canton de Glaris et de la Suisse*, mais encore de celle des autres pays. Ce travail dépasse de beaucoup le cadre restreint que fait supposer son titre.

Quoique l'œuvre de M. Jenny vise plus particulièrement l'industrie textile du canton de Glaris, et traite d'une façon fort intéressante de l'origine de l'impression en Suisse, l'auteur a été amené par les relations intimes de l'industrie de tous les pays, à faire l'historique de l'impression depuis les temps les plus reculés et à suivre son développement à travers les siècles.

Il y a dans cet ouvrage des notices historiques très intéressantes sur les premières origines de l'impression des tissus, que Pline l'ancien mentionne déjà au 1er siècle de notre ère et, chose curieuse à noter, c'est que les mordants que Pline indique pour la teinture de la garance sont les mêmes que ceux qu'on emploie encore aujourd'hui.

Nous ne pouvons que féliciter M. Jenny-Trümpy de la manière accomplie dont il s'est acquitté de la tâche qu'il avait entreprise, et nous recommandons la lecture de cet ouvrage à tous ceux qui s'intéressent à l'histoire de l'industrie textile.

Le livre sera renvoyé au comité d'histoire, de statistique et de géographie qui désire en faire l'examen au point de vue historique.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la Ire partie (Ier semestre de l'année 1903) du tome XVII (4e série)

du *Moniteur Scientifique* (*)

(*) Abréviations :
A. G. A. F. : Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin.
B. A. S. F. : Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen.
C. P. C. A. : Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.
F. F. B. : Farbenfabriken vorm. F. Bayer et Cie, à Elberfeld.
F. M. L. : Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst.

Brevets pris à Paris

FÉVRIER 1903. — 734e Livraison

Explosifs

Chimie analytique appliquée

Académie des Sciences

Société industrielle de Mulhouse.

Nécrologie

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets allemands accordés par l'office de Berlin*, analysés par M. Wahl

AVRIL 1902. — 736e Livraison.

Eclairage.

Teinture et impression.

MAI 1903. — 737e Livraison

JUIN 1903. — 738e Livraison

Métallurgie



